Серія диссертацій, допущенныхъ къ защитѣ въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи въ 1889—1890 учебномъ году.

№ 62.

КЪ ВОПРОСУ ОБЪ ОТКРЫТІИ МЫШЬЯКА при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ ПУТЕМЪ ЭЛЕКТРОЛИЗА въ аппаратѣ Марша.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

Н. В. БЕРЛИНСКАГО.

Изъ Химической Лабораторіи Императорской Военно-Медицинской Академіи.



Цензорами диссертаціи, по порученію Конференціи, были: профессоры: Академикъ И. М. Сорокинъ, Н. В. Соколовъ и Н. Г. Егоровъ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія А. Мучника, Литейный пр., № 30.
1890.

Серія диссертацій, допущенныхъ къ защитѣ въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи въ 1889—1890 учебномъ году.

№ 62.

КЪ ВОПРОСУ
ОБЪ ОТКРЫТІИ МЫШЬЯКА
ПРИ СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКИХЪ ИЗСЛѢДОВАНІЯХЪ
ПУТЕМЪ ЭЛЕКТРОЛИЗА
ВЪ АППАРАТѢ МАРША.

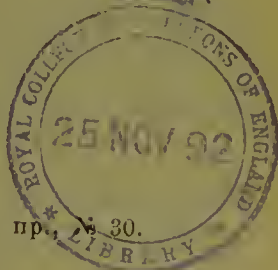
ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

Н. В. БЕРЛИНСКАГО.

Изъ Химической Лабораторіи Императорской Военно-Медицинской Академіи.

Цензорами диссертаціи, по порученію Конференціи, были: профессоры: Академикъ И. М. Сорокинъ, Н. В. Соколовъ и Н. Г. Егоровъ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія А. Мучника, Литейный пр., № 30.
1890.

Докторскую диссертацію лекаря **Н. В. Берлинскаго**, подъ заглавіемъ: „Къ вопросу объ открытіи мышьяка при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ путемъ электролиза въ аппаратѣ Марша“, печатать разрѣшается съ тѣмъ, чтобы по отпечатаніи оной было представлено въ Конференцію Императорской Военно-Медицинской Академіи 500 экземпляровъ ея. С.-Петербургъ. Апрѣля 17 дня 1890 года.

Ученый Секретарь **И. Насиловъ**.

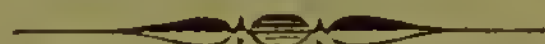
Въ виду недостатковъ Маршъ-Берцеліусовскаго способа открытія мышьяка, связанныхъ съ примѣненіемъ цинка и сѣрной кислоты, C. H. Wolff [1]) въ 1886 году указалъ на старый Блоксэмовскій способъ развитія водорода путемъ электролиза, по его заявленію—отвѣчающій цѣли, свободный отъ недостатковъ и сверхъ сего имѣющій и другія преимущества, а для практическаго примѣненія способа рекомендовалъ имъ приспособленный снарядъ. Заявленіе это, несмотря на весь интересъ его, до послѣдняго времени оставалось непровѣреннымъ; вмѣстѣ съ тѣмъ продолжала оставаться не установленной оцѣнка и самаго способа и невыясненными ближайшія условія его примѣненія; имѣющіяся на этотъ счетъ литературныя данныя частію кратки, не всегда согласны, иногда противорѣчивы; въ послѣднее время высказано сомнѣніе относительно пригодности и самаго Маршъ-Берцеліусовскаго способа во всѣхъ его видоизмѣненіяхъ, въ томъ числѣ и съ примѣненіемъ электролиза въ частности (Flückiger [2]). При такомъ положеніи дѣла я поставилъ себѣ задачею—сопоставленіемъ литературныхъ данныхъ

---

[1]) Die electrolytische Entwickelung des Arsenwasserstoffs zum Nachweise des Arsens. Pharmaceutische Centralhalle, 1886 г. № 49, стр. 608—613.

[2]) Nachweis kleinster Mengen von Arsen. Archiv der Pharmacie, 1889 г. XVI, стр. 12.

и рядомъ дополнительныхъ опытовъ пополнить указанные пробѣлы. Обширность литературы, разбросанность статей въ періодическихъ изданіяхъ, подъ часъ затрудненія при пользованіи оригиналами—лишають меня увѣренности въ томъ, что все существенное относительно затронутаго вопроса—мною отыскано и упомянуто. Настоящая работа выполнена мною въ химической лабораторіи Императорской Военно-Медицинской Академіи подъ руководствомъ Адъюнктъ-профессора неорганической химіи А. П. Діанина, которому считаю долгомъ принести благодарность за руководство и указанія.



Для открытія мышьяка при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ было предлагаемо множество различныхъ способовъ; Нелюбинъ [1]) еще въ 1851 году пересчислялъ свыше 20 таковыхъ, однако большинство изъ нихъ со временемъ было оставлено; Драгендорфъ [2]) ограничился описаніемъ 6, а Траппъ [3]) и Fr. Jul. Otto [4]) къ числу способовъ, заслуживающихъ вниманія и дающихъ возможность производить изслѣдованіе вѣрно,—отнесли только два: Маршъ-Берцеліусовскій, короче называемый способомъ Марша, и способъ Фрезеніуса-Бабо.

Оба способа имѣютъ цѣлію получить мышьякъ въ металлическомъ состояніи, со всѣми его характеристическими свойствами, и такимъ образомъ представить вѣрнѣйшія доказательства наличности его.

Открытіе мышьяка по способу Марша основано на свойствѣ водорода in statu nascendi въ жидкостяхъ, содержащихъ растворимыя кислородныя соединенія мышьяка, давать газообразный мышьяковистый водородъ, при разложеніи выдѣляющій мышьякъ въ формѣ металла. Способъ былъ предложенъ англійскимъ хими-

---

[1]) Частная судебно-медицинская и полицейская химія. СПБ., ч. 2, стр. 138—215.

[2]) Судебно-химическое открытіе ядовъ, СПБ., 1875 г. стр. 444—463.

[3]) Наставленіе для судебно-химическаго изслѣдованія ядовъ. СПБ., 1877 г. стр. 55.

[4]) Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 6 Aufl. Braunschweig, 1884 г. стр. 166.

комъ James Marsh'емъ въ Октябрѣ 1836 г. [1]), усовершенствованъ Берцеліусомъ и потому носитъ названіе обоихъ авторовъ.

Еще Proust [2]) въ 1779 году доказалъ, что при дѣйствіи сѣрной кислоты на цинкъ въ присутствіи кислоты мышьяковистой развивается газообразный мышьяковистый водородъ; Scheele въ 1775 г. замѣтилъ, что при сжиганіи этого газа отлагается металлическій мышьякъ; Seroulas [3]) подробно описалъ свойства этого газа, а по Сидери [4]) сказанному автору принадлежитъ и первая мысль подобнаго открытія мышьяка при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ, но предложенный имъ въ 1821 г. способъ былъ довольно труденъ и не имѣлъ послѣдователей. Такимъ образомъ, хотя главныя основы Маршева способа были извѣстны химикамъ и раньше, однакò честь открытія способа приписывается Маршу, ибо—по Нелюбину [5])—таковыя оставались безъ должнаго вниманія и практическаго примѣненія къ судебной медицинѣ и Маршу по справедливости должно быть вмѣнено въ заслугу то, что онъ первый указалъ простой способъ примѣненія ихъ къ судебно-медицинскимъ цѣлямъ и предложилъ приспособленный для этого несложный аппаратъ. Равно Готье-де-Клобри [6]) говоритъ: Маршъ первый основалъ на свойствѣ мышьяковистаго водорода новый и притомъ очень простой способъ открытія мышьяка. Открытіе Марша оцѣнено по заслугамъ: автору была присуждена отъ Society of arts—большая золотая медаль; а за способомъ и приборомъ, со временемъ видоизмѣненными и усовершенствованными, и по нынѣ продолжаетъ оставаться имя ихъ изобрѣтателя.

---

[1]) По A. Duflos und A. Hirsch. Das Arsenic, seine Erkennung und cet. Breslau, 1842 г. стр. 33.

[2]) Roscoe und Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie 1 Bd. 2 Aufl. 1885 г., стр. 453.

[3]) Нелюбинъ, loc. cit. стр. 244.

[4]) Разсмотрѣніе достоинства способовъ открытія мышьяка при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ. Харьковъ, 1856 г. стр. 43.

[5]) Loc. cit. стр. 152, 153 и 244.

[6]) Бріанъ. Полное руководство къ судебной медицинѣ съ приложеніемъ руководства къ судебной химіи, составленнаго Готье-де-Клобри. СПБ. 1860 г. стр. 1040.

Первоначальный приборъ Марша [1]) (табл. № I) представлялъ стеклянную, сифонообразную, укрѣпленную къ штативу трубку вмѣстимостію въ 2—3 унціи, съ длиннымъ колѣномъ открытымъ и съ короткимъ, запертымъ пробкой съ проходящимъ черезъ нее краномъ, имѣвшимъ узкое отверстіе; испытуемая мышьякъ-содержащая жидкость, вливаемая въ разведенную сѣрную кислоту, находящуюся въ соприкосновеніи съ цинковой пластинкой, помѣщенной на стеклянной палочкѣ въ короткомъ колѣнѣ трубки, обусловливала развитіе мышьяковистого водорода; послѣдній, зажженный у выходнаго отверстія крана, на стеклянной пластинкѣ, введенной въ пламя, выдѣлялъ металлическій мышьякъ въ формѣ пятенъ, а въ стеклянной, съ обоихъ концовъ открытой, трубкѣ, вертикально поставленной надъ пламенемъ, давалъ въ нижней части ея—зеркала̀ металлическаго мышьяка, а нѣсколько выше—налеты мышьяковистой кислоты; соотвѣтственно имѣвшимся бо̀льшимъ или меньшимъ количествамъ испытуемыхъ жидкостей—Маршемъ же предложены были и нѣкоторыя видоизмѣненія описаннаго прибора; а вслѣдъ за изслѣдованіями Thompson'а и Pfaff'а, открывшихъ свойства сурьмы, аналогичныя мышьяковымъ, имъ же были даны нѣкоторыя видоизмѣненія производства изслѣдованій, имѣвшія цѣлью получить мышьяковистую кислоту въ растворѣ и тѣмъ отличить мышьякъ отъ сурьмы; подробности описанія аппаратовъ и производства изслѣдованій въ нихъ, изложены у Duflos и Hirsch'а [2]).

Сказанный способъ и аппараты служили Маршу для открытія мышьяка изъ жидкостей, содержавшихъ и органическія вещества; при чемъ твердыя и кашицеобразныя испытуемыя вещества предварительно вываривались съ водою, жидкости профильтровыва-

---

[1]) Duflos и Hirsch, loc. cit. стр. 33—35; Нелюбинъ, loc. cit. стр. 153; Одлингъ, Руководство къ химіи, ч. 1, СПБ., 1863 г. стр. 362—363; совершенно иныя свѣденія находимъ у Траппа, loc. cit. стр. 32, равно у Рабюто, Руководство къ Токсикологіи, составленное по Рабюто, подъ редакціею Пеликана, СПБ. 1879 г. стр. 153.

[2]) Loc. cit. стр. 10, 11, 34, 35.

лись, вещества густыя—разбавлялись водою, прочія жидкости примѣнялись для изслѣдованія непосредственно.

Способъ Марша на первыхъ порахъ былъ признанъ за самый вѣрный, простой и за лучшій; Либигъ [1]), признавая его изумляющимъ всякое воображеніе, предлагалъ подвергать изслѣдованію въ приборѣ жидкости не только густыя, но и содержащія мягкія и твердыя части (молоко, супъ, шоколадъ), заканчивая такимъ образомъ все изслѣдованіе въ короткое время.

Однако скоро объявились и недостатки какъ способа, такъ и прибора; уже самъ Маршъ замѣтилъ [2]), что присутствіе органическихъ веществъ мѣшаетъ изслѣдованію, благодаря обильному развитію пѣны, и предлагалъ сгладить сказанное неудобство прибавленіемъ къ жидкости масла или спирта. Нелюбинъ [3]) указалъ, что способъ не могъ быть признанъ за безусловно вѣрный, ибо цинкъ и сѣрная кислота часто оказываются содержащими мышьякъ, съ другой стороны—нѣкоторые металлы, равно галоидныя соединенія и органическія вещества даютъ пятна, сходныя съ мышьяковыми; онъ же какъ на недостатокъ прибора указалъ на многосложность его. Лейнардъ [4]) высказалъ сомнѣніе относительно высокой чувствительности прибора, открывавшаго далеко не весь мышьякъ; не мало нашлось и другихъ недостатковъ, подробнѣе перечисленныхъ у Husemann'а [5]), изъ нихъ наиболѣе важные: 1) при выпариваніи экстракта, содержавшаго соляную кислоту, или одновременно съ сѣрной хлориды—могло имѣть мѣсто улетучиваніе хлористаго мышьяка; 2) при наступившемъ гніеніи объекта въ испытуемую жидкость могъ переходить сѣроводородъ, затрудняющій образованіе мышьяковистаго водорода и измѣняющій характеръ мышьяковыхъ зеркалъ

---

[1]) Нелюбинъ, loc. cit. стр. 155.

[2]) Нелюбинъ, loc. cit. стр. 155; Duflos и Hirsch, loc. cit. стр. 35.

[3]) loc. cit. стр. 156 и 160.

[4]) О судебно-химическомъ изслѣдованіи ядовитыхъ веществъ вообще и мышьяка въ особенности. СПБ., 1848 г., стр. 8.

[5]) Handbuch der Toxicologie, Berlin, 1862 г., стр. 836.

и 3) сурьма—при тѣхъ же условіяхъ—давала пятна, схожія съ мышьяковыми. Съ теченіемъ времени обстоятельства измѣнились еще далѣе: Сидери [1]), перечисливъ различныя невыгоды способа по Маршу, 5-мъ положеніемъ своего разсужденія поставилъ слѣдующее: открытіе мышьяка при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ по способу Марша неудобно.

Изъ цѣлаго ряда предложеній, имѣвшихъ цѣлію усовершенствованіе способа и прибора, ограничусь указаніемъ нѣкоторыхъ: наиболѣе простой изъ аппаратовъ, предложенный Нелюбинымъ въ 1837 г. [2]) состоялъ изъ стеклянной воронки, широкимъ концемъ помѣщенной въ стеклянный цилиндръ, содержащій испытуемую жидкость въ присутствіи цинка и сѣрной кислоты; переходную ступень отъ Маршева аппарата къ Берцеліусовскому представлялъ аппаратъ Шевалье, состоявшій изъ стекляннаго цилиндра, затертаго пробкой съ проходящими черезъ нее воронкой для вливанія испытуемой жидкости и изогнутой газоотводной трубкой; подробное описаніе и рисунки нѣкоторыхъ видоизмѣненій Маршева аппарата, предлагавшихся въ разное время, помѣщены у Нелюбина [3]). Нелюбинъ предложилъ въ 1837 г. [4]) высушивать мышьяковистый водородъ помощію хлористаго кальція, онъ же для полученія мышьяковыхъ пятенъ рекомендовалъ фарфоровое блюдечко, а Orfilla [5]) указалъ на необходимость примѣненія для сказанной цѣли чистаго фарфора; цинковая пластинка для развитія водорода, служившая для нѣсколькихъ изслѣдованій, замѣнена гранулированнымъ цинкомъ, обмѣнявшимся при каждомъ изъ нихъ; для развитія оживленнаго тока водорода предложено прибавленіе къ цинку добавочнаго металла въ формѣ хлористой платины, или по Selmi [6]) небольшаго ко-

[1]) loc. cit. стр. 83.
[2]) loc. cit. стр. 160.
[3]) loc. cit. 157, 163 и 262.
[4]) ibid. стр. 161.
[5]) Duflos и Hirsch, loc. cit. стр. 41.
[6]) Fr. Jul. Otto, loc. cit. стр. 171.

личества сѣрнокислой магнезіи; для устраненія недостатковъ способа, обусловливаемыхъ присутствіемъ органическихъ веществъ, признано необходимымъ предварительное полное разрушеніе ихъ; для сказанной цѣли предложили: Розе— ѣдкое кали, Orfilla [1]) азотную кислоту, Данжеръ и Фланденъ [2])—крѣпкую сѣрную, Orfilla [3])—селитру, Готье-де-Клобри [4])—царскую водку, Жакеленъ [5])—хлоръ, а для развитія его Duflos и Millon [6])—соляную кислоту и бертолетову соль; для выдѣленія мышьяка Бергманъ [7]) предложилъ сѣрнистый водородъ, который по Траппу [8]) представляется лучшимъ средствомъ для осажденія мышьяка изъ растворовъ; большое значеніе для судебной химіи получило открытіе Orfilla, впервые химическимъ путемъ доказавшаго присутствіе мышьяка въ органахъ отравленныхъ [9]).

Описаніе различныхъ способовъ разрушенія органическихъ веществъ для сказанной цѣли изложено у Драгендорфа [10]).

J. Berzelius'омъ [11]) было предложено существенное улучшеніе способа—разлагать мышьяковистый водородъ не сожиганіемъ его, а проведеніемъ черезъ раскаленную въ одномъ мѣстѣ стеклянную трубку, при чемъ отдѣлявшійся мышьякъ отлагался въ холодной части ея въ формѣ металлическихъ зеркалъ и налетовъ; соотвѣтственно сказанной цѣли былъ предложенъ и аппаратъ, состоявшій изъ склянки съ газоотводной трубкой, проводившей мышьяковистый водородъ въ трубку для возстановленія.

---

[1]) Нелюбинъ, loc. cit. стр. 224.

[2]) и [3]) ibid. стр. 252.

[4]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1077.

[5]) Нелюбинъ, loc. cit. стр. 224.

[6]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1080.

[7]) Нелюбинъ, loc. cit. стр. 122.

[8]) loc. cit., стр. 30.

[9]) Нелюбинъ, loc. cit. стр. 202.

[10]) loc. cit. стр. 410—422.

[11]) Jahresbericht über die Fortschritte der phys. Wissenschaft, XVII, Tübingen, 1838 г., стр. 192.

Otto [1]) предложилъ наполнять высушивающую трубку въ первой половинѣ ея—по направленію тока газа—кусочками ѣдкаго кали, для поглощенія сѣрной кислоты, сѣрнистаго и сурьмянистаго водорода, а во второй—хлористымъ кальціемъ; онъ же предложилъ предварительно съуживать ее въ томъ мѣстѣ, гдѣ долженъ отлагаться возстановленный мышьякъ и такимъ образомъ получать сконцентрированныя и слѣд. болѣе ясныя отложенія.

Для улавливанія всего количества выдѣляющагося мышьяковистаго водорода, а равно для опредѣленія минимальныхъ количествъ его Simon, а позже Lassaigne [2]) предложили проводить мышьяковистый водородъ въ растворъ азотнокислаго серебра, погружая въ послѣдній повороченный внизъ вытянутый конецъ возстановительной трубки; реакція и концентрація раствора серебряной соли для сказанной цѣли опредѣлялись различно: по Duflos и Hirsch'у [3]) разведенный растворъ азотнокислаго серебра, къ которому прибавлено амміака до исчезновенія вначалѣ образовавшейся мути; Reichardt [4]) доказалъ необходимость примѣненія для этой цѣли кислыхъ растворовъ; испытавъ таковые разной концентраціи, авторъ отдаетъ предпочтеніе раствору крѣпкому, рѣзко подкисленному: 1 часть $AgNO_3$ на 2 части воды, подкисленной 2 частями азотной кислоты; по Hager'у [5]) разведенный растворъ: 0,2 $AgNO_3$ въ 5 куб. сант. воды. Fr. Jul. Otto [6]) рекомендуетъ брать вначалѣ кислый разведенный растворъ, а затѣмъ при надобности прибавлять понемногу концентрированнаго; по R. Otto [7]) 1 часть $AgNO_3$ на 7 частей воды; Gutzeit [8]) предложилъ получать реакцію на серебро,

---

[1]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 446.
[2]) По Готье-де-Клобри, Бріанъ, loc. cit. стр. 1073.
[3]) loc. cit. стр. 15 и 19.
[4]) Archiv der Pharmacie, 1883 г., стр. 591, 597 и 590.
[5]) Untersuchungen, 2 Aufl., 1 Bd., Leipzig, 1885 г., стр. 632.
[6]) loc. cit. стр. 173.
[7]) Archiv der Pharmacie, 1883 г., стр. 584.
[8]) Archiv der Pharmacie, 1889 г., стр. 1.

помѣщая передъ вытянутымъ концомъ возстановительной трубки бумажку, смоченную концентрированнымъ растворомъ азотнокислаго серебра; E. W. Davy [1]) предлагалъ слабо подкисленный растворъ 12,18 decigrm. на 29,232 grm. воды; Flückiger [2]) рекомендуетъ насыщенный растворъ, Vulpius [3]) — 50%; по Траппу [4]) разведенный растворъ азотнокислаго или сѣрнокислаго серебра; Драгендорфъ [5]) отдаетъ предпочтеніе послѣдней соли.

Реакція на серебро, какъ дополнительный пріемъ къ способу Марша, значительно повысила достоинства способа, ибо 1) дала возможность количественнаго опредѣленія мышьяка путемъ опредѣленія крѣпости серебрянаго раствора до начала и по окончаніи изслѣдованія; 2) дала возможность улавливать слѣды мышьяка въ началѣ опыта, когда выдѣляющійся водородъ смѣшанъ съ атмосфернымъ воздухомъ и потому непригоденъ для другихъ испытаній, и 3) значительно повысила чувствительность прибора, ибо реактивъ этотъ относится къ наиболѣе чувствительнымъ для опредѣленія мышьяка; по Тэйлору [6]) помощію его можно открыть 0,0000078 грамма мышьяковистой кислоты, растворенные въ одной каплѣ воды; по Husemann'у [7]) — 0,0000062 грам. ся въ небольшомъ количествѣ воды; 0,00012 грам. въ 4-хъ капляхъ воды даетъ уже ясный лимонно-желтый осадокъ; по Траппу [8]) осадокъ получается уже отъ 0,000014 грам.; по Gaillard'у [9]) 1 капля Фовлерова раствора въ 29,232 грам. воды даетъ быстро ясную реакцію; по Flückiger'у [10])—помощію этого реактива можно узнать 0,0001 mill. мышьяковистой кислоты, а за прак-

---

1) Archiv der Pharmacie, 1878 г., стр. 169.
2) Archiv der Pharm., 1889 г., стр. 4.
3) Врачъ, 1889 г., № 31, § 771.
4) loc. cit. стр. 46.
5) loc. cit. стр. 451.
6) Драгендорфъ, l. c. стр. 469.
7) loc. cit. стр. 841.
8) loc. cit. стр. 30.
9) Archiv der Pharmacie, 1878 г. стр. 169.
10) Archiv der Pharmacie, 1889 г. стр. 9.

тическій предѣлъ чувствительности этой реакціи можно считать 0,001 mill. По Reichardt'у [1]) очевидная реакція наступаетъ при 0,0032 mill. мышьяковистой кислоты. Однако Драгендорфъ [2]), считая эту чувствительную пробу пригодной для подтвержденія отрицательныхъ результатовъ, не придаетъ ей значенія положительнаго доказательства присутствія мышьяка, ибо тѣ же явленія (бурыя пятна на бумагѣ, окрашиваніе раствора) могутъ быть обусловливаемы присутствіемъ органическихъ веществъ [3]) сѣрнистаго, фосфористаго и сурьмянистаго водорода, а по Flückiger'у [4]) таковыя наступаютъ подъ вліяніемъ тока водорода даже въ отсутствіи свѣта, а потемнѣніе бумаги можетъ происходить и подъ эксcикаторомъ и въ потемкахъ; по Roscoe und Schorlemmer'у [5]) реакція на серебро не удается въ случаѣ присутствія нитритовъ, нитратовъ, хлоридовъ и свободнаго хлора.

Такимъ образомъ путемъ указанныхъ приспособленій усовершенствованный, нынѣ примѣняемый Маршъ-Берцеліусовскій способъ открытія мышьяка отъ способа, первоначально предложеннаго Маршемъ, существенно отличается тѣмъ, что 1) изслѣдованію на мышьякъ подвергается жидкость предварительно обработанная, прозрачная, по возможности малосложная, вполнѣ освобожденная отъ органическихъ веществъ и 2) путемъ указанныхъ приспособленій дана возможность полученія бо̀льшаго числа доказательствъ мышьяка: кромѣ пятенъ на фарфорѣ, налетовъ и растворовъ мышьяковистой кислоты, пробы на запахъ, и особенности пламени мышьяковистаго водорода (голубоватый цвѣтъ его)

---

[1]) Archiv der Pharmacie, 1883 г., стр. 593.

[2]) loc. cit. стр. 451—452.

[3]) Хотя по Gaillard'у (Archiv de Pharmacie 1878 г. стр. 169) присутствіе таковыхъ не препятствуетъ появленію реакціи, ибо онъ получалъ ее одинаково легко при очень малыхъ количествахъ мышьяка, смѣшанныхъ съ значительными количествами молока, чаю, кофе, пива или муки.

[4]) Archiv der Pharmacie, 1889 г. стр. 20.

[5]) Ausführliches Lehrbuch der Chemie, 1 Band, 2 Aufl., Braunschweig, 1885 г. стр. 471.

могутъ быть получаемы — мышьяковыя зеркала и примѣняема реакція на серебро. Наиболѣе употребительный снарядъ для открытія мышьяка по способу Марша-Берцеліуса, усовершенствованный Ю. Отто [1]) (табл. № 1), состоитъ изъ слѣдующихъ частей: а) склянки вмѣстимостію въ 150—200 куб. сант.—для развитія водорода, запертой пробкой, черезъ отверстія которой проходятъ трубка съ воронкою для вливанія испытуемой жидкости и газоотводная трубка, соединенная съ слѣдующей частью прибора; Траппъ [2]), Jul. Otto [3]) и др. описываютъ 3-хъ горлую Вульфову склянку съ стеклянной подъ угломъ согнутой трубкой; высушивающей трубки, содержащей ѣдкое кали и хлористый кальцій и с) трубки съ съуженіями—для полученія мышьяковыхъ зеркалъ и съ вытянутымъ загнутымъ концомъ—для полученія пятенъ на фарфорѣ, пробы на запахъ и реакціи на серебро. Источникомъ развитія водорода обыкновенно служитъ химически чистый цинкъ и разведенная сѣрная кислота. Подробности производства изслѣдованій по способу Марша-Берцеліуса изложены у Драгендорфа (стр. 444—452), Jul. Otto (стр. 167—190), Траппа (стр. 42—55).

Второй изъ рекомендуемыхъ способовъ открытія мышьяка—способъ Фрезеніуса и Бабо предложенъ въ 1844 г., основанъ на возстановленіи металлическаго мышьяка путемъ нагрѣванія сѣрнистыхъ или кислородныхъ соединеній его со смѣсью углекислаго натра и ціанистаго калія въ струѣ углекислаго газа. Большое преимущество этого способа по Драгендорфу [4]) заключается въ томъ, что сурьма при такихъ же условіяхъ не даетъ налетовъ, равно не вредитъ и присутствіе олова; по Траппу [5]) способъ этотъ заслуживаетъ полнаго вниманія потому, что исключаетъ всякую возможность полученія какого-либо другаго тѣла

---

[1]) Траппъ, loc. cit. стр. 32.
[2]) ibid. стр. 42.
[3]) loc. cit. стр. 168.
[4]) loc. cit. стр. 455.
[5]) loc. cit. стр. 58.

вмѣсто мышьяка, словомъ открываетъ лишь одинъ мышьякъ; къ преимуществамъ способа относится и то, что при немъ могутъ быть изслѣдованы не только окислы и соли мышьяка, но и сѣрнистыя соединенія его [1]); къ невыгодамъ способа Драгендорфъ [2]) относитъ слѣдующія: 1) улетучиваніе части мышьяка, обусловливающей чесночный запахъ выдѣляющагося газа; 2) часть мышьяка изъ соединенія сѣрнистаго мышьяка съ сѣрнистымъ натріемъ, избѣгаетъ возстановленія, а въ присутствіи свободной сѣры—мышьякъ вовсе не улетучивается; 3) производство опыта требуетъ нѣсколько большаго навыка, чѣмъ при способѣ Марша; 4) по W. Fresenius'у [3]) увеличивается возможность полученія ложныхъ результатовъ, благодаря болѣе легкому переходу мышьяка изъ стекла въ щелочную среду, и 5) чувствительность способа слабѣе Маршева, хотя она продолжаетъ оставаться неустановленной: по Цвенгеру [4]) можно открыть только 5 mill. мышьяковистой кислоты, по Отто—не болѣе 1 mill., по Фрезеніусу—$^2/_{10}$ mill., по Траппу [5])—$^1/_{20}$ mill., по Сидери [6]) отъ $^1/_{164}$ грана ($^1/_4$ mill.) сѣрнистаго мышьяка получается совершенно ясное зеркальцо. По Fr. Jul. Otto [7]) лишь нѣсколько менѣе, чѣмъ по Маршу; по Zenger'у [8])—$^1/_2$ mill., а для Маршева $^1/_{10}$ mill, As_2O_3, хотя Remigius Fresenius [9]) говоритъ, что по способу Фрезеніуса и Бабо еще отъ $^1/_{100}$ mill. мышьяковистой кислоты можно получить einen erkennbaren Arsenspiegel. Вопросъ о преимуществахъ того или другаго изъ описанныхъ спо-

---

[1]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 455.

[2]) ibid. стр. 455.

[3]) Der Arsengehalt des Glases und. s. W., Archiv der Pharmacie, 1883 г. стр. 844.

[4]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 455.

[5]) loc. cit. стр. 94.

[6]) loc. cit., стр. 76.

[7]) Anleitung zur Ausmitt. der Gifte. 6 Aufl. 1884 г. стр. 167.

[8]) Sonnenschein—Classen. Handbuch der gerichtlichen Chemie, 1881 г. стр. 395.

[9]) Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 15 Aufl., erste Abtheilung; Braunschweig. 1885 г. стр. 214.

собовъ (Марша-Берцеліуса и Фрезеніуса-Бабо), бывшій спорнымъ въ 50-хъ годахъ текущаго столѣтія, въ настоящее время повидимому окончательно рѣшенъ въ пользу способа Марша, какъ это видно изъ слѣдующихъ сопоставленій:

Сидери [1]) говорилъ, что изъ способовъ возстановленія мышьяка—способъ Фрезеніуса-Бабо есть безусловно вѣрный и лучшій по чувствительности и ясности результатовъ; равно R. Fresenius [2]), называя способъ Фрезеніуса-Бабо самымъ вѣрнымъ и лучшимъ, говоритъ [3]), что для возстановленія мышьяка изъ сѣрнистыхъ соединеній онъ превосходитъ всѣ прочіе способы по простотѣ и точности.

Но, съ другой стороны:

По Fr. Jul. Otto [4]) способъ Марша отличается своею несложностію, легкою выполнимостію, а равно по постоянству результатовъ и по чувствительности стоитъ выше способа Фрезеніуса-Бабо.

По Траппу [5]) результаты достигаются удобнѣе и скорѣе по способу Марша, чѣмъ по способу Фрезеніуса-Бабо, а равно чувствительность перваго нѣсколько выше, чѣмъ послѣдняго.

Мнѣніе Драгендорфа указано выше.

По Рабюто [6]) минимальныя количества мышьяка по способу Марша открываются удобнѣе и скорѣе, чѣмъ по способу Фрезеніуса-Бабо.

По Hager'у [7]) по чувствительности способъ Фрезеніуса-Бабо стоитъ гораздо ниже способа Марша—(таковая въ десять разъ (менѣе.

По Цвенгеру [8]) чувствительность способа Марша значительно выше (въ 50 разъ), чѣмъ—способа Фрезеніуса-Бабо.

---

[1]) loc. cit. стр. 80.

[2]) Anleit. zur qual. chem. Anal. 1885 г. zweite Abtheil. стр. 456.

[3]) loc. cit. erste Abtheilung, стр. 212.

[4]) loc. cit. стр. 166—167.

[5]) loc. cit. стр. 55 и 94.

[6]) loc. cit. стр. 171.

[7]) Untersuchungen. 2 Aufl., Erster Band, стр. 630.

[8]) Драгендорфъ, loc. cit., стр. 450 и 455.

Мнѣнія авторовъ относительно достоинствъ Маршева способа и примѣнимости его для судебно-химическихъ цѣлей видны изъ слѣдующихъ выдержекъ:

Марковниковъ [1]) говоритъ: наиболѣе употребительный способъ открытія мышьяка при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ есть способъ Марша.

По Коберту [2]) ни одинъ изъ методовъ не можетъ сравниться по своей точности съ методомъ Марша, безспорно сохраняющимъ поэтому за собою первое мѣсто.

По Naunyn'у [3]) лучшимъ способомъ опредѣленія мышьяка остается способъ Marsh'а.

Husemann [4]) говоритъ: нѣмецкіе судебные химики для открытія мышьяка отдаютъ предпочтеніе пробѣ по Маршу и, дѣйствительно, по простотѣ производства, по силѣ чувствительности при опредѣленіи очень малыхъ количествъ мышьяка, способъ Марша стоитъ выше всѣхъ прочихъ способовъ.

По Roscoe und Schorlemmer'у [5]) присутствіе малыхъ количествъ мышьяка опредѣляется лучше всего аппаратомъ Марша.

Hager [6]) говоритъ: способъ Марша является незамѣнимымъ и наиболѣе удобопримѣнимымъ для опредѣленія очень малыхъ количествъ мышьяка; въ этомъ отношеніи онъ стоитъ выше всѣхъ другихъ способовъ.

C. Olszewski [7]), въ своей статьѣ о примѣненіи электролиза для опредѣленія мышьяка, говоритъ: между многими способами открытія мышьяка при судебно-медицинскихъ изслѣдованіяхъ безспорно первое мѣсто занималъ способъ Марша; помощію его можно от-

---

[1]) Нормальный курсъ аналитической химіи, Москва, 1887 г. стр. 56.

[2]) Compendium практической токсикологіи, Дерптъ, 1888 г. стр. 83.

[3]) Отравленія металлами и ихъ солями; изъ сочиненій Цимсена. Харьковъ, 1880 г., т. 15 стр. 301.

[4]) loc. cit. стр. 843 и 835.

[5]) loc. cit. стр. 472.

[6]) Untersuchungen, l. cit. стр. 631.

[7]) Rozprawy i Sprawozdania z posiedzen wydzialy Matematyczno-przydniczego Akademii Umiejetnosci. Krakow. 1876 г. т. III, стр. 199.

крыть такую минимальную долю мышьяка, которая уже никакимъ другимъ способомъ открыта быть не можетъ.

Fleck [1]) открытіе мышьяка по Маршу признаетъ способомъ настолько же по справедливости научно-обоснованнымъ, насколько надежнымъ и мало-сложнымъ.

По Fr. Jul, Otto [2]) къ преимуществамъ этого способа должно быть отнесено и то, что при помощи его могутъ быть получены разнообразныя характеристическія доказательства присутствія мышьяка [3]).

Flückiger [4]), отдавая полное предпочтеніе при опредѣленіи малѣйшихъ количествъ мышьяка пробѣ Gutzeit'а, все-таки относитъ къ выгодамъ Маршева способа то, что онъ даетъ мышьяковыя зеркала, имѣющія передъ судомъ значеніе вещественныхъ доказательствъ.

По Otto [5]) хотя проба Gutzeit'а является значительно болѣе чувствительною, тѣмъ не менѣе способъ Марша именно въ судебной практикѣ остается на высшемъ счету.

Однако, значительно усовершенствованный, въ настоящее время считаемый за лучшій изъ всѣхъ другихъ способъ Марша. оказывается далеко не удовлетворяющимъ требованіямъ, предъявляемымъ способу дѣйствительно наилучшему, т. е. вѣрному, точному, наиболѣе простому, удобопримѣнимому ко всѣмъ случаямъ, ибо, рядомъ съ указанными достоинствами, онъ имѣетъ цѣлый рядъ существенныхъ недостатковъ, указанныхъ разными авторами.

Способъ этотъ, преслѣдующій повидимому несложную цѣль— извлечь мышьякъ изъ смѣси съ органическими веществами и получить его растворенным въ жидкости по возможности малосложной, — въ практическомъ примѣненіи оказывается очень

---

1) Nachweis von Arsenik in Gebrauchgegeständen, Archiv der Pharmacie, 1883 г. стр. 208.

2) loc. cit. стр. 166.

3) Подробности указаны на стр. 11.

4) Archiv der Pharmacie, 1889 г. стр. 11.

5) ibid. стр. 10.

сложнымъ, требующимъ многихъ продолжительныхъ операцій, главнымъ образомъ при предварительной обработкѣ испытуемаго вещества, ибо, для полученія жидкости, пригодной для изслѣдованія, нужно тѣмъ или другимъ способомъ разрушить органическую основу испытуемыхъ веществъ, возстановить высшее кислородное соединеніе мышьяка въ низшее, осадить изъ послѣдняго мышьякъ помощію сѣроводорода, выдѣлить его изъ числа другихъ осѣвшихъ элементовъ, перевести сѣрнистое соединеніе его вновь въ кислородное [1]), дополнительно разрушить органическіе остатки; для полученія точныхъ результатовъ требуется предварительное испытаніе чистоты большихъ количествъ многихъ реактивовъ [2]), точное выполненіе многочисленныхъ предосторожностей, съ значительной тратой времени, ибо изслѣдованіе lege artis не можетъ быть закончено раньше нѣсколькихъ дней; въ концѣ понадобится предпринять операцію для исключенія сурьмы, удалить вещества, препятствующія развитію мышьяковистаго водорода; исключить разнообразныя условія, могущія замаскировать результатъ изслѣдованія [3]) и въ концѣ получить убѣжденіе, что часть искомаго яда уже потеряна при производствѣ описанныхъ операцій, часть его осядетъ на цинкѣ и слѣд. еще будетъ потерянной; а испытуемая жидкость, смѣшавшись съ большимъ количествомъ сѣрнокислаго цинка, сдѣлается непригодной ни для какого другаго дальнѣйшаго изслѣдованія [4]).

Перехожу къ болѣе подробному перечисленію недостатковъ Маршева способа и съ цѣлію приведу по возможности большее число доказательствъ, потому что большая часть такихъ недостатковъ въ равной степени относится и къ способу электролитическому и слѣдовательно должна быть принята въ расчетъ при окончательной оцѣнкѣ его.

---

[1]) Mohr, Chemische Toxicologie. 1874 г. стр. 66.
[2]) Reichardt, Archiv der Pharmacie, 1883 г. стр. 278.
R. Fresenius, loc. cit. стр. 450.
[3]) Husemann, Handbuch d. Toxicologie, 1862 г. стр. 837.
[4]) Mohr, loc. cit. стр. 66—67.

1) Результаты изслѣдованія при открытіи мышьяка по способу Марша могутъ получаться ложные потому, что многія вещества и при отсутствіи мышьяка, могутъ обусловить образованіе пятенъ, зеркалъ или налетовъ, схожихъ съ мышьяковыми: къ числу таковыхъ принадлежатъ: цинкъ, по Сидери [1]) сѣрнокислая соль его, механически увлекаемая при быстромъ отдѣленіи водорода; желѣзо,— и то и другое — особенно легко при употребленіи соляной кислоты; свинецъ и олово, въ случаѣ присутствія окисловъ ихъ въ стеклѣ возстановительной трубки, или въ глазури фаянса и фарфора; ртуть, сѣра, фосфоръ, бромъ, іодъ и наконецъ летучія обугленныя органическія вещества, содержащія сѣрнисто-кислый и фосфористо-кислый амміакъ [2]). Въ прежнее время въ ряду перечисленныхъ веществъ на первомъ мѣстѣ ставили сурьму и ея соединенія, въ виду свойства ея, подобно мышьяку, образовывать сурьмянистый водородъ, при тѣхъ же условіяхъ дающій сурьмяныя зеркала и налеты, особенно схожія съ мышьяковыми; но возраженіе это потеряло свое значеніе послѣ изслѣдованій Meyer'а, давшаго точный способъ [3]) предварительнаго выдѣленія сурьмы въ формѣ сурьмяно-кислаго натра, нерастворимаго въ водѣ [4]). Особое значеніе получаютъ соединенія свинца, въ виду частаго присутствія ихъ въ стеклѣ; Otto [5]) говоритъ: и я много тщетно старался достать тугоплавкое стекло, свободное отъ мышьяка и свинца, количество послѣдняго въ тюрингенскомъ стеклѣ по W. Fresenius [6]) доходитъ до 0,96%; по Flückiger'у [7]) содержаніе свинца въ возстановительной трубкѣ, нагрѣваемой до каленія, можетъ дать

---

[1]) loc. cit. стр. 61.

[2]) Нелюбинъ, loc. cit. стр. 245. Сидери, loc. cit. стр. 60 и 61.

[3]) путемъ сплавленія соединеній мышьяка и сурьмы со смѣсью углекислаго и азотнокислаго натра.

[4]) Ольшевскій, loc. cit. стр. 200.

[5]) l. c. стр. 193.

[6]) Archiv der Pharmacie, 1883 г. стр. 844.

[7]) Archiv der Pharmacie, 1889 г. стр. 11.

поводъ къ ошибкамъ. По Готье-де-Клобри [1]) окись свинца, находящаяся въ муравѣ пластинокъ, отъ соприкосновенія съ водородомъ, можетъ возстановляться и обусловить появленіе черныхъ пятенъ, дающихъ поводъ къ ошибкамъ; равно присутствіе свинца въ возстановительныхъ трубкахъ—при продолжительномъ нагрѣваніи ихъ—можетъ обусловить появленіе такихъ же пятенъ, похожихъ на мышьяковыя кольца, хотя и не перегоняющихся при нагрѣваніи; отсюда совѣтъ большинства авторовъ употреблять возстановительныя трубки изъ стекла, свободнаго отъ свинца [2]).

2) Результаты изслѣдованія могутъ оказаться ложными въ томъ смыслѣ, что мышьяковыя отложенія могутъ получаться и при отсутствіи мышьяка въ испытуемомъ веществѣ, обусловливаясь примѣненіемъ многихъ реактивовъ (HCl, $KClO_3$, HNO_3, H_2SO_4, $NaCO_3$. $NaNO_3$, H_2SO_3, H_2S и др.), часто содержащихъ мышьякъ—какъ случайную примѣсь.

Для полученія точныхъ результатовъ изслѣдованія необходимымъ условіемъ ставится примѣненіе абсолютно свободныхъ отъ мышьяка реактивовъ и матеріаловъ [3]), а по Sonnenschein'у [4]) почти всѣ реактивы могутъ содержать мышьякъ; по Fleck'у [5]) мышьякъ находится повсюду въ формѣ слѣдовъ въ царствахъ минеральномъ и растительномъ и для химика гораздо легче найдти слѣды его, чѣмъ съ несомнѣнностію констатировать его отсутствіе; возможность ложнаго распознаванія мышьяка ростетъ пропорціонально количеству реактивовъ, примѣняемыхъ для открытія его. Нелюбинъ [6]) говоритъ: слѣды мышьяка могутъ быть въ кислотахъ—сѣрной, азотной и соляной, въ цинкѣ, въ углекисломъ

---

[1]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1065.
[2]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 446.
Otto, loc. cit. стр. 168.
Fresenius, Anleit. z. qualit. chem. Anal. 1885 г. 1 Abth. стр. 210.
Hager, loc. cit. стр. 631 и др.
[3]) Hager—loc. cit. стр. 648.
Fresenius—loc. cit. стр. 450.
[4]) Handbuch der gerichtlichen Chemie, Berlin, 1869 г., стр. 139.
[5]) Archiv der Pharmacie, 1883 г. стр. 206.
[6]) loc. cit. стр. 229.

патрѣ, въ стеклѣ и въ цѣдилкахъ; на возможность присутствія мышьяка въ сѣрной и соляной кислотахъ указываетъ и Лейнардъ [1]); по Sonnenschein'у [2]) сказанныя кислоты, полученныя съ самыхъ знаменитыхъ фабрикъ, иногда оказывались содержавшими мышьякъ; по Готье-де-Клобри [3]) въ сѣрной кислотѣ мышьякъ находится часто; по Roscoe und Schorlemmer'у [4]) соляная кислота часто содержитъ слѣды мышьяка; по Reichardt'у [5]) продажная химически чистая соляная кислота большею частію содержитъ слѣды мышьяка; по Блоксэму [6]) въ каждой обычнымъ способомъ очищенной сѣрной и соляной кислотѣ могутъ быть доказаны слѣды мышьяка. По тому же автору [7]) сѣрнистый водородъ, приготовленный изъ сѣрной кислоты и сѣрнистаго желѣза, всегда даетъ въ возстановительной трубкѣ ясныя отложенія сѣрнистаго мышьяка. Сѣроводородъ обыкновенно содержитъ слѣды мышьяка, благодаря присутствію его во всѣхъ сортахъ сѣрнистаго желѣза, даже въ такъ называемыхъ „абсолютно свободныхъ отъ мышьяка“ [8]); по R. Fresenius'у [9]) сѣрнистый водородъ часто содержитъ примѣсь мышьяковистаго водорода.

Marshall и Pott [10]) въ различныхъ сортахъ углекислаго натра обыкновенно находили мышьякъ. Полученіе ложныхъ результатовъ повидимому можетъ быть обусловлено и тѣмъ обстоятельствомъ, что стеклянныя части снаряда, скрѣпляющія ихъ гуттаперчевыя трубки, а равно каучуковыя пробки могутъ содержать мышьякъ и передавать таковой находящимся въ нихъ жидкостямъ, хотя мнѣнія авторовъ относительно даннаго положенія далеко не согласны.

---

[1]) loc. cit. стр. 18.
[2]) loc. cit. стр. 139.
[3]) Бріанъ, loc. cit. стр. 899.
[4]) loc. cit. стр. 467.
[5]) Archiv der Pharmacie, 1883 г. стр. 291.
[6]) Zeitschrift für analytische Chemie, 1862 г. т. 1, стр. 483.
[7]) Husemann, loc. cit. стр. 841.
[8]) Archiv der Pharmacie, 1883 г. стр. 759.
[9]) loc. cit. стр. 450.
[10]) Врачъ, 1889 г. № 29, § 954, стр. 656.

По Сидери [1]) вопросъ о нахожденіи мышьяка въ стеклѣ и о возможности перехода его въ содержимое стеклянной посуды— коммиссіей при Парижской академіи былъ рѣшенъ отрицательно.

Pelletier [2]), на основаніи своихъ опытовъ, пришелъ къ заключенію, что стеклянныя трубки, при выдѣлкѣ которыхъ было примѣняемо отъ $^1/_{600}$ до $^1/_{500}$ мышьяковистой кислоты, при испытаніи оказались не содержащими и слѣдовъ мышьяка; трудно, говоритъ авторъ, и ожидать примѣненія мышьякъ-содержащаго стекла, ибо таковое было бы непрозрачно даже при малыхъ слѣдахъ его,—прозрачность стекла говоритъ за его чистоту отъ примѣси мышьяка.

Равно Duflos и Hirsch [3]) полагали, что въ случаѣ примѣненія при фабрикаціи стекла—для обезцвѣчиванія его—мышьяковистой кислоты, таковая при этомъ должна возстановляться до металлическаго мышьяка, тутъ же улетучивающагося, могущаго причинить вредъ рабочимъ, но не переходить въ стекло.

Но, съ другой стороны:

Нелюбинъ [4]) указывалъ на возможность присутствія мышьяка въ стеклѣ.

Извѣстенъ фактъ, что стекло часто содержитъ мышьякъ [5]).

По R. Fresenius'у [6]) почти всѣ находящіяся въ продажѣ стеклянныя трубки содержатъ мышьякъ; а Otto [7]) говоритъ: и я много тщетно старался достать тугоплавкое стекло, свободное отъ мышьяка и свинца; всѣ изслѣдованные мною сорта содержали мышьякъ, нѣкоторые до 0.4%, дававшій зеркала и тогда, когда стекло, стертое въ тонкій порошокъ, нагрѣвалось въ струѣ водорода.

По W. Fresenius'у [8]) стеклянные аппараты, примѣняющіеся

---

1) loc. cit, стр. 61.

2) Duflos und Hirsch, loc. cit. стр. 21.

3) ibid. стр. 21.

4) loc. cit. стр. 229.

5) Der Arsengehalt des Glases und s. W. Archiv der Pharmacie, 1883 г. стр. 844.

6) Anleit. zur qualit. chem. Analyse. 1885 г. часть 1, стр. 212.

7) l. c. стр. 193.

8) Archiv der Pharmacie, 1883 г. стр. 844—845.

при распознаванiи мышьяка, если сами содержать мышьякъ, могутъ дать поводъ къ большимъ ошибкамъ; авторъ убѣдился въ обычномъ содержанiи мышьяка въ стеклѣ до 0,2% (въ богемскомъ); хотя переходъ мышьяка изъ стекла въ содержимое сосудовъ, по его мнѣнiю, возможенъ лишь при нагрѣванiи жидкостей щелочныхъ (способъ Фрезенiуса-Бабо), но не имѣетъ мѣста при жидкостяхъ кислыхъ.

Kreistler, Marshall и Pott [1]) нашли въ нѣмецкомъ и американскомъ стеклѣ содержанiе мышьяка отъ 0,095 до 0,444%; сказанные авторы равно подтверждають, что свойствомъ извлекать мышьякъ изъ стекла повидимому обладаютъ только щелочи. 10% растворы которыхъ извлекали весь мышьякъ изъ стекла въ теченiи 24—96 часовъ; тогда какъ въ крѣпкой сѣрной и соляной кислотахъ, помѣщенныхъ въ склянкахъ, стекло которыхъ содержало мышьякъ, не оказалось слѣдовъ послѣдняго даже и черезъ нѣсколько дней; хотя по Jul. Otto [2]) возможность перехода мышьяка изъ стекла и въ кислыя жидкости—не исключена окончательно.

Fihlol [3]) въ новыхъ гуттаперчевыхъ трубкахъ и каучуковыхъ пробкахъ нашелъ небольшiя количества мышьяка, каковое обстоятельство по его заявленiю можетъ давать поводъ къ ошибкамъ.

Jul. Otto [4]) предостерегаетъ отъ примѣненiя при изслѣдованiяхъ вулканизированныхъ мышьякъ-содержащихъ каучуковыхъ трубокъ.

Hager [5]) рекомендуетъ брать при изслѣдованiяхъ новыя пробки.

Какъ на особо важный недостатокъ Маршева способа въ томъ же смыслѣ большинство авторовъ указываютъ на то,

---

[1]) Врачъ, 1889 г., № 29, стр. 656.
[2]) loc. cit. стр. 193.
[3]) Archiv der Pharmacie, 1878 г. стр. 451.
[4]) loc. cit. стр. 169.
[5]) Untersuchungen, loc. cit. стр. 631.

что для развитія водорода требуется примѣненіе значительныхъ количествъ цинка и сѣрной кислоты, изъ которыхъ первый рѣдко бываетъ химически чистымъ и оба обыкновенно содержатъ въ себѣ слѣды мышьяка.

Лейнардъ [1]) и Husemann [2]) въ склянку для развитія газа помѣщаютъ по нѣскольку унцій цинка.

По Драгендорфу [3]) довольно объемистая склянка наполняется на одну треть чистымъ цинкомъ и разведенной сѣрной кислотой.

По Hager'у [4]) цинка берется не менѣе 100 граммовъ, чтобы хватило на производство опыта въ теченіе 2—3 часовъ.

Относительно примѣси мышьяка къ сѣрной кислотѣ сказано на стр. 19 и 20.

Большинство авторовъ указываютъ на необходимость примѣнять при изслѣдованіяхъ химически чистый цинкъ, хотя таковое требованіе оказывается трудно выполнимымъ:

Готье-де-Клобри [5]) говоритъ: издавна извѣстно, что нѣкоторые сорта цинка содержатъ сѣру и могутъ давать соединенія, представляющіяся схожими съ мышьяковыми пятнами; тотъ же авторъ говоритъ о примѣси къ цинку металловъ.

По Сидери [6]) цинкъ всегда содержитъ сѣрнистые металлы.

По Ольшевскому [7]) цинкъ обыкновенно содержитъ примѣсь другихъ металловъ.

Равно по Flückiger'у [8]) въ цинкѣ, кромѣ мышьяка, могутъ быть и другія примѣси: сѣра и сѣрнистые металлы, способные образовать сѣроводородъ, препятствующій изслѣдованію.

По Hager'у [9]) цинкъ можетъ содержать фосфоръ, сурьму, мышьякъ и сѣру.

---

[1]) loc. cit. стр. 32—33.
[2]) loc. cit. стр. 836.
[3]) loc. cit. стр. 445.
[4]) loc. cit. стр. 637.
[5]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1063 и 1057.
[6]) loc. cit. стр. 45
[7]) loc. cit. стр. 209.
[8]) Archiv der Pharmacie, 1889 г. стр. 7 и 21.
[9]) Untersuchungen, loc. cit. стр. 633.

А Трапп [1]) прямо оговаривается: цинкъ, примѣняемый при изслѣдованіяхъ, не долженъ содержать мышьяка, фосфора, сѣры, свинца, сурьмы и др. металловъ.

Вопреки мнѣнію Orfilla [2]), считавшаго примѣсь мышьяка къ цинку лишь рѣдкой случайностью (какъ 3 на 500) и Готье-де-Клобри [3]), заявлявшаго, что цинкъ рѣдко содержитъ мышьякъ, Ольшевскій [4]) говоритъ: пріобрѣтеніе цинка, свободнаго отъ мышьяка, крайне затруднительно и невсегда возможно; полная очистка цинка не удается; изъ множества предложенныхъ для этого способовъ ни одинъ не достигаетъ цѣли.

Duflos и Hirsch [5]), испытавъ сорта цинка, полученные изъ разныхъ источниковъ, во многихъ находили мышьякъ.

По Sonnenschein'у [6]) цинкъ почти никогда не бываетъ свободенъ отъ мышьяка.

Clark [7]), изслѣдовавъ значительное число образчиковъ цинка, во всѣхъ безъ исключенія находилъ мышьякъ.

Flückger [8]), испытавшій пробой Gutzeit'а 12 сортовъ цинка, полученныхъ имъ изъ разныхъ источниковъ какъ „чистый металъ", нашелъ между ними только два, несомнѣнно свободныхъ отъ мышьяка.

L'Hote [9]), испытавъ различные сорта цинка, во всѣхъ нашелъ большее или меньшее количество мышьяка (до 3,6 mill. на 1 kilogrm).

По Готье-де-Клобри [10]) мышьякъ заключается большею частію въ тѣхъ металлахъ, которые примѣшаны къ цинку.

---

[1]) loc. cit. стр. 21.

[2]) Duflos und Hirsch, loc. cit. стр. 14.

[3]) Бріанъ, loc. cit. стр. 896.

[4]) loc. cit. стр. 201.

[5]) loc. cit. стр. 14.

[6]) Handbuch der gerichtlichen Chemie, Berlin, 1869 г. стр. 139.

[7]) Сидери, loc. cit. стр. 48.

[8]) Nachweis kleinster Mengen von Arsen. Archiv der Pharmacie, 1889 г. стр. 7.

[9]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1881 г., изд. 1886 г. стр. 1699—1700.

[10]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1057.

3) Результаты изслѣдованій, въ случаѣ присутствія мышьяка въ испытуемомъ веществѣ, получаются далеко не точные, благодаря потерѣ части мышьяка; кромѣ того, таковые могутъ быть не всегда одинаковы, въ зависимости отъ многочисленныхъ условій, имѣющихъ мѣсто какъ при обработкѣ веществъ, такъ и при производствѣ изслѣдованія въ аппаратѣ.

Лейпардъ [1]) говоритъ, что операція разрушенія органическихъ веществъ сопровождается неизбѣжной тратой мышьяка.

Husemann,[2]) приводитъ результаты изслѣдованій Malaguti и Sarzeau, показавшихъ, что при разрушеніи таковыхъ помощію селитры приблизительная потеря мышьяка можетъ доходить до $^3/_5$ количества его, при обработкѣ сѣрной кислотой—съ примѣненіемъ реторты—до $^1/_2$, при обработкѣ азотной кислотой—до $^2/_5$, при обработкѣ царской водкой—потеря не превышала—$^1/_3$.

Кромѣ указанной траты мышьяка при предварительной обработкѣ веществъ, часть его—при изслѣдованіи осаждается на цинкѣ и слѣдовательно бываетъ для распознаванія потерянной.

Вопреки мнѣнію Сидери [3]), на основаніи своихъ опытовъ пришедшаго къ убѣжденію, что при Маршевой пробѣ изъ испытуемой жидкости можетъ быть извлечено все количество имѣющагося мышьяка,

J. Berzelius [4]) нашелъ, что въ усовершенствованномъ имъ Маршевомъ аппаратѣ можетъ быть выдѣленъ не весь мышьякъ. Тоже по Fr. Jul. Otto [5]).

Mohr [6]) говоритъ, что въ аппаратѣ Марша открывается не весь мышьякъ, а часть его осаждается на цинкѣ (относится какъ металлъ) и такимъ образомъ бываетъ потерянной.

---

[1]) loc. cit. стр. 7.

[2]) loc. cit. стр. 216.

[3]) loc. cit. стр. 54 и 84.

[4]) Jahresbericht über die Fortschritte der phys. Wissenschaft, XVII, Tübingen, 1838, г. стр. 193.

[5]) loc. cit. стр. 167.

[6]) Chemische Toxicologie, 1874 г. стр. 67 и 66.

По Sonnenschein'у [1]) часть мышьяка—какъ таковаго—осаждается на цинкѣ.

По Драгендорфу [2]) способомъ Марша обнаруживается не весь мышьякъ, дѣйствительно находящійся въ жидкости и въ этомъ состоитъ его невыгода, часть мышьяка выпадаетъ въ формѣ твердаго мышьяковистаго водорода.

По Блоксэму [3])—часть мышьяка выпадаетъ въ формѣ металла и подлежитъ дальнѣйшему превращенію въ газообразный мышьяковистый водородъ лишь несовершенно.

Авторы ранѣе 1856 года [4]) полагали, что около $^1/_3$ мышьяка всегда остается при цинкѣ.

По Lassaigne [5])—$^{13}/_{30}$ мышьяка воспринимается цинкомъ.

Duflos и Hirsch [6]) указываютъ, что цинкъ, разъ проходившій въ Маршевомъ аппаратѣ въ соприкосновеніе съ мышьякъсодержавшею жидкостію, оказывается содержащимъ мышьякъ, осѣвшій на немъ изъ жидкости.

По наблюденіямъ Берцеліуса и Ляссеня [7]) лишь $^2/_3$ мышьяка соединяются съ водородомъ, остальная $^1/_3$ возстановляется цинкомъ, покрывая поверхность цинковой пластинки блестящимъ стальнаго цвѣта налетомъ.

На этомъ видимо былъ основанъ Летеби [8]) особый способъ возстановленіе мышьяка: вещества, содержащія мышьякъ, настаивались съ слабой соляной кислотой, въ процѣженную жидкость опускались куски очищеннаго цинка; черезъ 1—2 часа мышьякъ осаждался на цинкѣ.

Къ недостаткамъ Маршева способа относится и то, что результаты его могутъ быть измѣнчивы въ зависимости отъ при-

---

1) Handbuch der gerichtlichen Chemie, 2 Aufl. 1881 г. стр. 127.
2) loc. cit. стр. 451 и 444.
3) Husemann, loc. cit. стр. 841.
4) Сидери, loc. cit. стр. 80.
5) Husemann, loc. cit. стр. 845.
6) loc. cit. стр. 49.
7) Нелюбинъ, loc. cit. стр. 165.
8) ibid. стр. 192.

сутствія веществъ, частію затрудняющихъ, частію препятствующихъ развитію мышьяковистаго водорода, а частію разлагающихъ его; къ числу таковыхъ относятся слѣдующіе: азотная кислота, азотистая и соли ихъ, сѣрнистая кислота, сѣроводородъ и сѣрнистыя соединенія [1]), хлоръ и окислы его, соляная кислота и соли ея [2]), большая часть металловъ, осаждаемыхъ изъ растворовъ сѣроводородомъ [3]), различныя окисляющія средства и въ особенности нѣкоторыя органическія вещества.

По Траппу [4]) азотная и азотистая кислоты, хлоръ, сѣрнистыя и нѣкоторыя другія соединенія совершенно препятствуютъ образованію мышьяковистаго водорода.

Сѣроводородъ мѣшаетъ пробѣ на серебро [5]). По Hager'у [6]) затрудняетъ образованіе мышьяковистаго водорода и подаетъ поводъ къ ошибкамъ; а по Chevalier [7]) онъ превращаетъ кислородныя соединенія мышьяка въ сѣрнистыя, изъ которыхъ невозможно образованіе мышьяковистаго водорода въ аппаратѣ Марша.

По Hager'у [8]) выдѣляющаяся металлическая ртуть—въ случаѣ присутствія ея—амальгамируетъ поверхность цинка и тѣмъ затрудняетъ развитіе водорода; въ случаѣ присутствія хлора, азотной кислоты, сѣры, веществъ окисляющихъ, органическихъ и др.— бо̀льшая часть мышьяка осаждается въ формѣ твердаго мышьяковистаго водорода.

Готье-де-Клобри [9]) говоритъ: причинъ, оказывающихъ вліяніе на ходъ работъ (въ Маршевомъ аппаратѣ), чрезвычайно много и поэтому изслѣдователь долженъ по возможности осторожно поступать при производствѣ изслѣдованія и избѣгать малѣйшихъ уклоненій отъ общепринятыхъ правилъ. И дѣйствительно, усло-

---

[1]) Сидери, loc. cit. стр. 45.
[2]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 449.
[3]) Mohr, loc. cit. стр. 67.
[4]) loc. cit. стр. 49 и 50.
[5]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 446.
[6]) Untersuchungen, loc. cit. стр. 637.
[7]) Сидери, loc. cit. стр. 45.
[8]) Untersuchungen, loc. cit. стр. 633.
[9]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1057.

вій, вліяющихъ на результаты изслѣдованія, оказывается не мало, а именно:

а) Сила, равномѣрность и постоянство тока водорода:

По Траппу [1]) выдѣленіе водорода должно быть постоянно, равномѣрно и медленно.

По Fleck'у [2]) для полученія точныхъ результатовъ таковое должно быть и опредѣленной силы, не болѣе 1000 куб. сант. въ $^1/_4$ часа и при томъ равномѣрно, а между тѣмъ по Mohr'у [3]) развитіе газа въ Маршевомъ аппаратѣ не находится въ полной власти изслѣдователя; и дѣйствительно, въ силу хода реакціи оно не постоянно и съ теченіемъ времени ослабѣваетъ; сказанное обстоятельство получаетъ особое значеніе потому, что Драгендорфъ [4]), Schmidt [5]), Hager [6]), Otto [7]) и др. предлагаютъ пропускать токъ водорода въ теченіе $^1/_2$—1 часа для испытанія чистоты реактивовъ (цинка и сѣрной кислоты) и затѣмъ въ теченіе часа для полученія убѣжденія въ отсутствіи мышьяка въ испытуемомъ веществѣ; а нѣкоторые авторы удлинняютъ послѣдній періодъ до нѣсколькихъ часовъ кряду [8]).

По Lehmann'у [9]) особенно трудно развивать въ аппаратѣ Марша достаточный и при томъ въ теченіи долгаго времени равномѣрный токъ водорода.

Reichardt [10]), указывая на необходимость точнаго регулированія тока газа, замѣчаетъ, что насколько таковое можетъ быть легко для опытнаго изслѣдователя, настолько же оно затрудняетъ неопытныхъ.

---

[1]) loc. cit. стр. 45 и 46.
[2]) Nachweis von Arsenik; Archiv der Pharmacie. 1883 г. стр. 207.
[3]) loc. cit. стр. 67.
[4]) loc. cit. стр. 447.
[5]) Lehrbuch der Pharmaceut. Chemie. 1 Band. 1879 г. стр. 292.
[6]) Untersuchungen. loc. cit. стр 631.
[7]) loc. cit. стр. 171.
[8]) Траппъ, loc. cit. стр. 47.
Otto, loc. cit. стр. 174.
Husemann, loc. cit. стр. 837.
[9]) Pharmaceutische Zeitschrift, 1888 г. № 13, стр, 193.
[10]) Archiv der Pharmacie. 1883 г., стр. 278.

b) Величина сосуда для развитія газа:

Jul. Otto [1]) говоритъ: чувствительность Маршева аппарата тѣмъ менѣе, чѣмъ больше сосудъ для развитія газа, и потому рекомендуетъ таковой вмѣстимостію въ 150—200 граммовъ, замѣтивъ, что если взять сосудъ вдвое большій, то результаты получатся менѣе точные и лишь спустя болѣе долгое время.

По Траппу [2]) склянка для добыванія газа не должна быть слишкомъ мала, но отнюдь и не слишкомъ объемиста, ибо въ послѣднемъ случаѣ уменьшается чувствительность аппарата.

c) Способъ вливанія испытуемой жидкости въ склянку для развитія газа:

По Траппу [3]) весьма важно и необходимо, чтобы прибавленіе испытуемой жидкости происходило очень медленно, иначе быстро выдѣляющійся водородный газъ уноситъ съ собою такое количество мышьяковистаго водорода, которое, не смотря на сильно накаленную трубку, уходитъ неразложившимся и слѣдовательно совершенно теряется. По Mohr'у [4]) количество выдѣляющагося мышьяка находится въ большой зависимости отъ способа вливанія мышьякъ - содержащей жидкости; если таковая вливается быстро, то получается едва $^1/_3$ часть того количества, которое получилось бы при болѣе медленномъ прибавленіи. Jul. Otto [5]) говоритъ: количество жидкости, вливаемой за одинъ разъ въ склянку для развитія газа, оказываетъ существенное вліяніе на количество развивающагося мышьяковистаго водорода и на образованіе мышьяковыхъ зеркалъ; при медленномъ вливаніи малыми порціями изъ 10 mill. взятой мышьяковистой кислоты пошло на образованіе зеркалъ—9,2 mill. (=92%), при болѣе быстромъ и большими порціями—5 mill. (=50%), а въ одномъ случаѣ лишь 3,5 mill. (35%). По Hager'у [6]) при вливаніи

---

[1]) loc. cit. стр. 168, 178 и 179.
[2]) loc. cit. стр. 42.
[3]) loc. cit. стр. 45 и 46.
[4]) loc. cit. стр. 67.
[5]) loc. cit. стр. 179—180.
[6]) Untersuchungen, 1885. 1 Bd. стр. 632.

испытуемой жидкости большими порціями часть мышьяка осаждается на цинкѣ; образующаяся, благодаря этому, гальваническая цѣпь обусловливаетъ столь бурное развитіе газовъ, что часть жидкости можетъ попасть въ хлоро-кальціеву трубку. По R. Fresenius'у [1]) въ такихъ случаяхъ можетъ наступить столь бурное развитіе газовъ, dass der Versuch nicht fortgesetzt werden kann.

d) Количество имѣющагося мышьяка и продолжительность опыта:

По Hager'у [2]) время, нужное для образованія зеркалъ, зависитъ отъ количества имѣющагося мышьяка: при значительныхъ количествахъ его послѣ нѣсколькихъ минутъ образуется ясное зеркало, при малыхъ слѣдахъ—часто требуется накаливаніе трубки въ теченіи 2-хъ часовъ. Flückiger [3]) говоритъ: при болѣе долгой продолжительности опыта въ теченіе многихъ часовъ иногда получается мышьяковое зеркало послѣ того, какъ его уже болѣе не ожидали.

e) Не безъ вліянія остается и температура жидкости въ склянкѣ для развитія газа: Кольбе [4]) показалъ, что если отъ дѣйствія сѣрной кислоты на цинкъ развивается t° выше 30°C. то часть сѣрной кислоты возстановляется въ сѣроводородъ, мѣшающій изслѣдованію; тоже по Готье-де-Клобри [5]); по той же причинѣ Hager [6]) рекомендуетъ поддерживать температуру жидкости въ склянкѣ между 15—25°C.; по Сидери [7]), если въ аппаратъ Марша приливается крѣпкая сѣрная кислота, тогда образуется сѣрнистая и тѣмъ обильнѣе, чѣмъ выше температура смѣси.

f) Результаты изслѣдованій въ Маршевомъ аппаратѣ находятся

---

[1]) Anleit. zur qualit. chem. Anal., 1885 г., ч. 1, стр. 210.
[2]) Untersuchungen, 2 Aufl. 1 Band. 1885 г. стр. 632.
[3]) Archiv der Pharmacie, 1889 г., стр. 12.
[4]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 446.
[5]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1063.
[6]) Untersuchungen, loc. cit. стр. 637.
[7]) Loc. cit. стр. 45.

въ большой зависимости отъ личныхъ свойствъ изслѣдователя и отъ примѣняемаго имъ способа изслѣдованія:

Готье-де-Клобри [1]) говоритъ: для производства судебно-химическихъ изслѣдованій необходимы навыкъ и ловкость, которые можно пріобрѣсти только послѣ долгаго упражненія; способъ Марша обладаетъ чрезвычайной чувствительностію, однакожъ съ другой стороны онъ иногда чрезвычайно опасенъ въ рукахъ изслѣдователя, не соблюдающаго всѣхъ малѣйшихъ предосторожностей; ибо можно, смотря по способу употребленія аппарата, не получить никакихъ слѣдовъ мышьяка изъ веществъ, содержащихъ его, или обмануться ложными реакціями, которыя повидимому покажутъ присутствіе яда тамъ, гдѣ его нѣтъ.

Относительно важности соблюденія многихъ различныхъ предосторожностей при производствѣ изслѣдованія ограничусь нѣкоторыми указаніями:

Reichardt [2]) указываетъ на необходимость опытной осторожности изслѣдователя противъ образованія гремучей смѣси, грозящей опасностью взрыва.

По Драгендорфу [3]), прибавляя бертолетову соль—при разрушеніи органическихъ веществъ—должно принимать ту предосторожность, чтобы жидкость не пѣнилась слишкомъ сильно, что можетъ имѣть послѣдствіемъ выхожденіе жидкой массы изъ сосуда.

По Траппу [4]) операція разложенія азотнокислыхъ соединеній сѣрной кислотой требуетъ большой осторожности, потому что масса вспучивается и можетъ перейдти черезъ край тигля.

По Готье-де-Клобри [5]), если при полученіи пятенъ на фарфорѣ употреблять слишкомъ сильное пламя, то можно не получить металлическаго мышьяка.

---

[1]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1068 и 1056.
[2]) Archiv der Pharmacie, 1883 г., стр. 278.
[3]) loc. cit. стр. 411.
[4]) loc. cit. стр. 40—41.
[5]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1063.

Траппъ [1]) говоритъ: несоблюденіе всѣхъ условій, а особенно при осажденіи мышьяка сѣроводородомъ, бывало причиною ненахожденія мышьяка при отравленіи имъ даже большимъ количествомъ.

По Сидери [2]) способъ Марша можетъ быть причиною важныхъ ошибокъ при малѣйшей оплошности изслѣдователя.

Изложенныя строгія требованія авторовъ относительно точности изслѣдованія получаютъ особое значеніе въ виду того, что нѣкоторые существенные моменты операцій открытія мышьяка повидимому остаются не точно установленными; напр. большинство авторовъ для осажденія мышьяка рекомендуютъ подвергать растворъ его дѣйствію сѣроводорода въ теченіи 12 — 24 часовъ, а Драгендорфъ [3]) говоритъ: выдѣленіе мышьяка изъ раствора, насыщеннаго сѣроводородомъ и осажденіе сѣрнистаго мышьяка должно быть полное, а потребное для этого время не можетъ быть точно обозначено, оно измѣняется, смотря по природѣ жидкости, во всякомъ случаѣ для этого необходимо нѣсколько дней.

Ольшевскій [4]) указываетъ, что нельзя угадать момента, въ который сѣрнистая кислота,—примѣняемая для возстановленія мышьяковой кислоты въ мышьяковистую,—будетъ удалена изъ жидкости нагрѣваніемъ ея: при чемъ, если таковое примѣняется недостаточно, остается часть сѣрнистой кислоты, переходящей въ сѣроводородъ, дающій поводъ къ полученію ложныхъ результатовъ; а при болѣе энергичномъ нагрѣваніи часть мышьяка—въ присутствіи соляной кислоты—можетъ улетучиваться въ формѣ хлористаго мышьяка и дать поводъ къ ложнымъ заключеніямъ.

Къ числу невыгодъ Маршева способа относили и то, что онъ открываетъ не всѣ виды мышьяка [5]), ибо въ приборѣ могутъ быть разлагаемы: хлористый мышьякъ, мышьяковистая и мышьяковая кислоты и растворимыя соли послѣднихъ; а металличе-

---

[1]) loc. cit. стр. 50.
[2]) loc. cit. стр. 44.
[3]) loc. cit. стр. 424—425.
[4]) loc. cit. стр. 205.
[5]) Сидери, loc. cit. стр. 79.

скій мышьякъ и нерастворимые въ кислотахъ соли его—не могутъ быть взяты для полученія зеркальныхъ налетовъ, потому что на нихъ водородъ не дѣйствуетъ [1]).

Но въ связь-ли съ существованіемъ длиннаго ряда разнообразныхъ перечисленныхъ условій, вліяющихъ на результаты изслѣдованій, долженъ быть поставленъ замѣчательный фактъ, что не смотря на большое число работъ и изслѣдованій о Маршевомъ способѣ и приборѣ, вопросъ о чувствительности послѣдняго продолжаетъ оставаться открытымъ. Способы опредѣленія чувствительности неодинаковы: одни авторы опредѣляютъ ее степенью разведенія, при которой еще можетъ быть доказано присутствіе мышьяка, другіе—прямо указываютъ абсолютныя опредѣлимыя количества его.

По Otto [2]) жидкости, содержавшія $^1/_{100}$ milligrm. мышьяковистой кислоты въ 1 куб. сант., давали при употребленіи 80—100 к. сант.—еще явственный налетъ (слѣд. отъ $^8/_{10}$—1 milligrm.).

Сидери [3]) не указываетъ точнаго предѣла чувствительности Маршева способа, но говоритъ объ немъ косвенно, считая этотъ способъ за менѣе чувствительный, сравнительно съ способомъ Фрезеніуса - Бабо, а относительно чувствительности послѣдняго говоритъ: $\frac{1}{164}$ грана (слѣд. $\frac{38}{100}$ milligrm.) мышьяковистой кислоты и даже меньше—даютъ совершенно ясное зеркальцо.

Zenger [4]) ставитъ предѣломъ чувствительности Маршева аппарата $^1/_{10}$ millgrm. мышьяковистой кислоты.

По Траппу [5]) $^1/_{20}$ millgrm. мышьяковистой кислоты, при

---

[1]) Сидери, loc. cit. стр. 79; Траппъ, loc. cit. стр. 44 — 45; Hager, loc. cit. стр. 633.

[2]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 450.

[3]) loc. cit. стр. 79.

[4]) Sonnenschein-Classen, loc. cit. изд. 1881 г., стр. 395.

[5]) loc. cit. стр. 48 и 95.

соблюденіи должныхъ условій, даетъ ясное зеркальное пятно, можетъ быть открыто и менѣе.

Polcck und Thümmel [1]) затруднялись открывать 0,04 millgrm. мышьяка (слѣд. $^5/_{100}$ mill. As_2O_3).

По Hager'у [2]) могутъ быть окрыты 0,03 mill. мышьяка (слѣд. $^4/_{100}$ mill. As_2O_3).

По Fleck'у [3]) очень слабое мышьяковое зеркало отвѣчаетъ $^1/_{10}$ millgr. мышьяка (слѣд. $^{13}/_{100}$ mill. As_2O_3), а за предѣлъ чувствительности сказанный авторъ [4]) принимаетъ 0,02 mill. мышьяка (слѣд. $\frac{3}{100}$ mill. As_2O_3).

По Sonnenschein'у [5]) мышьяковыя отложенія получаются отъ $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ и даже отъ $^1/_{100}$ millgr. мышьяковистой кислоты.

Schmidt [6]) отъ $^1/_{20}$ millgr. мышьяковистой кислоты получалъ еще ясное зеркало, а отъ $^1/_{100}$ только налетъ, примѣтный на бѣлой бумагѣ; тоже по Jul. Otto [7]) и по Beckurts'у [8]).

По Selmi [9]) — $^1/_{100}$ millgr. мышьяка (слѣд. $\frac{13}{1000}$ milgr. As_2O_3) даетъ мышьяковое отложеніе, хотя этому автору удавалось распознавать и количества, вчетверо меньшія, слѣд. около $\frac{1}{330}$ millgr. ея.

А по Pfaff'у [10]) аппаратъ Марша показываетъ еще $\frac{1}{500,000}$ грана мышьяка; слѣд. около $\frac{1}{625}$ millgr. мышьяковистой кислоты.

Chittenden и Donaldson [11]) упоминаютъ о мышьяковомъ зеркалѣ, полученномъ отъ $\frac{1}{1000}$ milligr.

[1]) Flückiger, Archiv der Pharmacie, 1889 г. стр. 9.
[2]) Untersuchungen, loc. cit. стр. 638.
[3]) Archiv der Pharmacie, 1883 г., стр. 208.
[4]) Jahresbericht der Chemie, für 1883 г., изд. 1885 г. стр. 1548.
[5]) loc. cit. изд. 1881 г. стр. 127—129.
[6]) loc. cit. стр. 291.
[7]) loc. cit. стр. 178.
[8]) Flückiger, Archiv der Pharmacie, 1889 г. стр. 9.
[9]) Flückiger, Archiv der Pharmacie, 1889 г., стр. 10.
[10]) Duflos und Hirsch, loc. cit. стр. 44.
[11]) Jahresbericht der Chemie, für 1880 г., изд. 1882 г. стр. 1167.

Frank [1]) предѣломъ чувствительности Маршева аппарата ставитъ $^1/_{3000}$ mill. мышьяковистой кислоты, въ разведеніи 1 на 150 милліоновъ.

Becker [2])—$^1|_{500}$ mill. мышьяка, слѣд. $\frac{1}{668}$ mill. As_2O_3.

По Duflos und Hirsch [3]) предѣлъ чувствительности Маршевой пробы менѣе, чѣмъ 1 на 500000 разведенія.

По Готье-де-Клобри [4]) можетъ быть открыта $\frac{1}{1000000}$ часть мышьяка.

Коммиссія при Парижской академіи [5]) опредѣлила, что мышьяковыя пятна появляются, если имѣется 1 часть мышьяковистой кислоты на 2000000, при 1 на 1000000—результаты яснѣе.

По Сидери [6]) открывается $\frac{1}{2,000000}$ доля мышьяка.

Taylor [7]) получалъ очень слабыя и едва примѣтныя отложенія мышьяка на стеклянной пластинкѣ отъ $\frac{1}{2160}$ грана мышьяковистой кислоты въ 2 унціяхъ разведенной сѣрной кислоты, слѣд. при разведеніи 1 па 2 милліона; отъ $\frac{1}{1080}$ грана — при разведеніи 1 на милліонъ—бурыя кольцеобразныя пятна, отъ $\frac{1}{720}$ (разведеніе 1 на 800000)—очень ясныя, но невѣсомыя пятна, отъ $\frac{1}{100}$ грана въ одной унціи (1 на 48000) и отъ $\frac{1}{67}$ gramm. въ двухъ унціяхъ (1 на 64,800)—столь ясныя и характеристическія отношенія, что они могли быть достаточны для судебнаго распознаванія.

Danger и Flandin [8]) получали металлическіе налеты при раз-

---

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie, 1866 г., т. 5, стр. 201.

[2]) Dragendorff, Ermittelung von Giften. 3 Aufl. Göttingen, 1888 г. стр. 382.

[3]) loc. cit. стр. 15.

[4]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1070.

[5]) Сидери, loc. cit. стр. 64.

[6]) loc. cit. стр. 46.

[7]) Husemann, loc. cit. стр.842.

[8]) Husemann, loc. cit. стр. 842.

веденіи мышьяковистой кислоты 1 часть на 2 милліона, а Signoret хотѣлъ опредѣлить ихъ при разведеніи 1 на 200 милліоновъ.

По Flückiger'у [1]) способъ Маршъ-Берцеліуса, въ теченіе ½ столѣтія считавшійся за самый лучшій, въ настоящее время долженъ уступить свое мѣсто пробѣ Gutzeit'a, какъ несравненно болѣе чувствительной: цинкъ, напр., при испытаніи по Маршу признаваемый за чистый, при пробѣ на бумагу, смоченную азотнокислымъ серебромъ, оказывается нерѣдко содержащимъ мышьякъ. Wer weiss, говоритъ авторъ, ob nicht diese Thatsache auch schon zu gerichtlichem Irrtume geführt hat. Der Marsh'sche Apparat gehört, streng genommen, heute in die Rumpelkammer, so gute Dienste er auch geleistet hat.

Авторъ находитъ способъ Марша непригоднымъ для судебно-химическихъ цѣлей—главнымъ образомъ по причинѣ его недостаточной чувствительности; совершенно обратное читаемъ у Шюрмайера [2]): учено-врачебная депутація въ Берлинѣ основательно объявила способъ Марша неприложимымъ къ уголовнымъ случаямъ потому, что помощію его добываются весьма малыя невѣсомыя количества мышьяка, легко ведущія къ ошибкамъ; ясно, что въ данномъ случаѣ способъ Марша обвиняется въ усиленной чувствительности; какъ среднее—примиряющее мнѣніе высказалъ Jul. Otto [3]), говоря, что въ большинствѣ случаевъ дѣйствительныхъ отравленій мышьякомъ—должно быть достаточно матеріала для того, чтобы имѣть возможность возстановить мышьякъ даже по двумъ способамъ (Марша и Фрезеніуса-Бабо).

Мнѣнія другихъ авторовъ относительно чувствительности и практической пригодности Маршева способа видны изъ слѣдующихъ выдержекъ:

Сидери [4]), отдавая предпочтеніе для открытія мышьяка

---

[1]) Nachweis kleinster Mengen von Arsen. Archiv der Pharmacie, 1889 г. стр. 10, 12.

[2]) Руководство къ изученію судебной медицины, СПБ. 1851 г. стр. 147.

[3]) loc. cit. стр. 167.

[4]) loc. cit. стр. 80 и 46.

способу Фрезеніуса-Бабо, первымъ достоинствомъ способа Марша считалъ необыкновенную чувствительность его.

По Бріану [1]) способъ Марша обладаетъ чрезвычайной чувствительностію.

По Hager'у [2]) по чувствительности ни одинъ изъ доселѣ извѣстныхъ способовъ не можетъ равняться со способомъ Марша.

Husemann [3]), равно и Hager [4])—называютъ чувствительность Маршевой пробы ausserordentlich grosse.

По Sonnenschein'у [5]) способъ Марша особенно пригоденъ, чтобы съ увѣренностію опредѣлять минимальныя количества мышьяка.

По Менделѣеву [6]), а равно по R. Fresenius'у [7]), въ приборѣ Марша могутъ быть открыты малѣйшія количества мышьяка.

По Рихтеру [8]) способомъ Марша удается открыть малѣйшіе слѣды мышьяка.

Для устраненія тѣхъ или другихъ изъ перечисленныхъ недостатковъ Маршева способа и прибора многими авторами въ разное время были предлагаемы различныя измѣненія и приспособленія; изъ большаго числа таковыхъ ограничусь указаніемъ нѣкоторыхъ:

Для полученія постоянно равномѣрнаго тока водорода Mohr [9]) предложилъ примѣненіе приспособленнаго имъ стекляннаго колокола, имѣвшаго назначеніе газометра, собиравшаго водородъ съ мышьяковистымъ водородомъ и затѣмъ выпускавшаго его равномѣрною струею.

---

1) loc. cit. стр. 1056.
2) Untersuchungen, loc. cit. стр. 638.
3) loc. cit. стр. 842.
4) loc. cit. стр. 638.
5) loc. cit. 2 Aufl., 1881 г., стр. 127—129.
6) Основы химіи, изд. 4-ое, 1882 г. СПБ., ч. II, стр. 848.
7) Anleitung zur qualit. chem. Analyse. 1885 г. 1 Abthl. стр. 209.
8) Учебникъ неорганической химіи, 1887 г. стр. 155.
9) Zeitschrift für analyt. Chemie, 1866 г. т. V, стр. 300.

Верриконъ [1]) совѣтовалъ—и Драгендорфъ присоединяется къ его мнѣнію—пользоваться для сказанной цѣли дополнительнымъ токомъ чистаго водорода, пропуская его изъ газометра въ склянку черезъ вставленную въ нее 3-ю стеклянную трубку.

Lehmann [2]) для той же цѣли, а равно чтобы дать возможность при желаніи прерывать токъ водорода, чтобы сдѣлать одинъ и тотъ же цинкъ пригоднымъ для многихъ изслѣдованій, а равно, чтобы выводить цинкъ изъ раствора сѣрнокислой соли его и тѣмъ обусловливать болѣе оживленное развитіе водорода, предложилъ, вмѣсто гранулированнаго цинка пользоваться цинковыми палочками, прикрѣпленными въ числѣ 5—6 къ подвижной стеклянной палочкѣ; намѣченныя цѣли—по автору—могутъ быть достигаемы помощію болѣе или менѣе глубокаго погруженія цинковыхъ палочекъ въ разведенную сѣрную кислоту.

Klein [3]) въ послѣднее время предложилъ приспособленіе къ Маршеву аппарату пробы на азотнокислое серебро, примѣняя послѣднее не въ растворѣ, а въ порошкѣ, помѣщая таковой на стеклянной шерсти въ возстановительной трубкѣ; при такомъ приспособленіи,—по автору—въ одной и той же трубкѣ—по желтому окрашиванію серебрянаго порошка—можно доказать присутствіе минимальныхъ количествъ мышьяка, а при достаточномъ количествѣ послѣдняго, — одновременно получить и зеркала по Берцеліусу.

Canudas y Salada [4]) для предотвращенія опасности взрыва рекомендуетъ помѣщать во внутреннюю часть прибора передъ возстановительной трубкой металлическую ткань въ особой трубкѣ.

Въ виду обычнаго содержанія примѣсей въ цинкѣ, а изъ нихъ—главное мышьяка, были попытки для развитія водорода

---

[1]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 447.

[2]) Eine zweckmässige Verbesserung des Marsh'schen Apparates. Pharmaceutische Zeitschrift, 1888 г. № 13. стр. 193—196.

[3]) Pharmaceutische Zeitschrift, 1889 г. October, N 44. p. 700—701.

[4]) Pharmaceut. Zeitschrift, 1888 г., № 51, p. 816—817.

замѣнять цинкъ другими металлами, частію въ кислыхъ, частію въ щелочныхъ растворахъ; такъ, съ сказанной цѣлью были предлагаемы: магній [1]), алюминій [2]), Davy и Gaillard [3]) предложили натронную амальгаму на томъ основаніи, что въ натріѣ мышьяка еще никогда не находили, а въ ртути лишь очень рѣдко, причемъ послѣдняя можетъ быть очень легко освобождена отъ него. Однако Reichardt [4]) при своихъ опытахъ отъ примѣненія таковыхъ не нашелъ никакихъ выгодъ, сравнительно съ примѣненіемъ цинка.

Примѣненіе для той же цѣли щелочныхъ растворовъ—по Johnson'у [5]) аллюминія и ѣдкаго кали, по Flüskiger'у [6])—желѣза и цинка въ натронномъ щелокѣ,—оказалось не достигающимъ цѣли, ибо, какъ это доказалъ Reichardt [7]), мышьяковая кислота изъ щелочныхъ растворовъ водородомъ in statu nascendi не возстановляется до мышьяковистаго водорода, хотя возстановленіе это имѣетъ мѣсто, если мышьякъ находится въ жидкости въ формѣ мышьяковистой кислоты; Flückiger [8]) не раздѣляетъ сказаннаго положенія Reichardt'а.

Трудность, подъ часъ невозможность, имѣть химически чистый цинкъ, а равно безуспѣшность замѣны его другими металлами дали поводъ Блоксэму воспользоваться для открытія мышьяка, помощію гальваническаго тока. Гальваническій токъ, какъ дѣятель для открытія мышьяка, можетъ быть примѣняемъ въ двухъ различныхъ направленіяхъ:

Первое изъ нихъ основывается на законѣ осажденія на отрицательномъ полюсѣ металловъ изъ ихъ растворовъ, подверга-

---

[1]) Draper. Jahresbericht für Chemie, 1872 г. стр. 901.
[2]) Wolff, Pharmaceutische Centralhalle, 1886 г., № 49, стр. 608.
[3]) Archiv der Pharmacie, 1878 г., XIII, стр. 169. Eine leichte Prüfung auf Arsenik.
[4]) Pharmaceut. Centralhalle, 1886 г., стр. 608.
[5]) Archiv der Pharmacie, 1883 г., стр. 588.
[6]) ibid. стр. 587.
[7]) ibid. стр. 593.
[8]) Archiv der Pharmacie, 1889 г., стр. 16.

емыхъ дѣйствію тока [1]); такой способъ открытія мышьяка, какъ металла [2]), по характеру гальванопластическій, приписывается Gaultier de Claubry [3]). Авторъ самъ описываетъ въ руководствѣ Бріана [4]) свой новый способъ открытія въ судебно-медицинскихъ случаяхъ металлическихъ ядовъ вообще, — открытый имъ въ 1844 году, а опубликованный лишь въ 1848 году: по разрушеніи органическихъ веществъ соляной и азотной кислотами и по удаленіи избытковъ послѣднихъ, испытуемая жидкость подвергалась дѣйствію тока, при чемъ, не позже какъ черезъ 8—10 часовъ, платиновая пластинка покрывалась слоемъ металла или металловъ, заключавшихся въ растворѣ. Способъ этотъ, какъ объясняетъ авторъ его [5]), отъ гальванопластики собственно отличается только тѣмъ, что при немъ дѣйствію тока подвергаются растворы металловъ въ кислотахъ, тогда какъ для гальваническаго позолоченія и посеребренія пользуются растворами золота и серебра въ ціанистыхъ щелочахъ,—чтобы металлы осѣли ровнымъ, крѣпко пристающимъ къ электроду слоемъ; кислая среда при способѣ Готье-де-Клобри наоборотъ даетъ условіе для поверхностнаго осажденія металловъ, чѣмъ значительно облегчается послѣдующее удаленіе ихъ съ электрода путемъ отмыванія. Къ выгодамъ своего способа авторъ относилъ слѣдующія: способъ открываетъ чрезвычайно малыя количества металловъ;удобопримѣнимъ для открытія всѣхъ металловъ(за исключеніемъ серебра, нерастворимаго въ царской водкѣ); всѣ металлы получаются въ формѣ общаго небольшаго осадка на пластинкѣ; растворивъ таковой въ азотной кислотѣ, легко опредѣлить соотавляющія его части.

По A. Classen'у [6]) первымъ предложеніемъ примѣнять

---

[1]) Fr. Mohr, Chemische Toxicologie, 1874 г., Braunschweig, стр. 29.

[2]) Хотя по Jul. Otto, loc. cit. стр. 11,—мышьякъ вмѣстѣ съ сурьмой и оловомъ нѣкоторыми не причисляется къ таковымъ.

[3]) Jahresbericht für Chemie, für 1850 г., изд. 1851 г., стр. 602.

[4]) loc. cit. стр. 1077—1079.

[5]) loc. cit. стр. 1033.

[6]) Quantitative Analyse auf electrolytischem Wege; Aachen, 1882 г. стр. 5 и 25.

гальваническій токъ для качественнаго опредѣленія металловъ— мы обязаны Gibbs'у, осадившему изъ раствора мѣдь; способъ этотъ примѣнимъ и для открытія мышьяка; изъ растворовъ, подвергаемыхъ дѣйствію тока отъ 1—2 Бунзеновыхъ элементовъ, черезъ 2—3 часа возстановленный металлъ является въ формѣ осадка.

По Сидори [1]) открытіе мышьяка путемъ осажденія помощію гальваническаго тока предложено N. W. Fischer'омъ.—Duflos и Hirsch [2]) описываютъ приспособленный для этого приборъ; слѣд., способъ этотъ былъ извѣстенъ ранѣе 1842 года.

Приборъ, такъ называемая электро-стехіометрическая цѣпь Деберейнера (табл. № I), состоялъ изъ стекляннаго цилиндра отъ 1½ до 2-хъ дюймовъ высоты, 7—9 линій ширины и вставленной въ него стеклянной трубки, 3—4 дюйма длинной, 4—5 линій ширинной, съ нижнимъ концомъ, обвязаннымъ пузыремъ и верхнимъ, закрытымъ пробкой, черезъ отверстія которой были проведены—платиновая проволока и конецъ газоотводной трубки; въ цилиндръ, наполненный растворомъ нашатыря, опускалась и цинковая пластинка дюйма 3—4 длиной, наружнымъ концомъ соединенная съ такимъ же концомъ платиновой проволоки, проведенной въ стеклянную трубку; послѣдняя содержала до ¾ своей высоты испытуемую жидкость, подкисленную азотной кислотой до кисловатаго вкуса. Такимъ образомъ, описанный приборъ представлялъ собою небольшой гальваническій элементъ, части котораго одновременно служили приспособленіемъ и для открытія мышьяка, ибо, при указанныхъ условіяхъ, послѣдній осаждался на нижнемъ концѣ платиновой проволоки—при очень маломъ содержаніи его въ испытуемой жидкости—въ формѣ тусклаго металлическаго налета, а при большомъ—въ формѣ блестящаго осадка; такимъ путемъ могли быть возстановляемы и многіе другіе металлы, отъ которыхъ мышьякъ распознавался по за-

---

[1]) loc. cit. стр. 41.

[2]) Das Arsenik et cet. Breslau, 1842 г. стр. 14; тоже у Нелюбина, 1851 г. loc. cit. стр. 193.

паху при нагрѣваніи осадка. Основное преимущество описаннаго способа, сравнительно съ Маршевымъ, по Duflos и Hirsch'у [1]) состояло въ томъ, что при немъ устранялась необходимость для открытія мышьяка имѣть химически чистый цинкъ, а по Simon'у [2]) присутствіе органическихъ веществъ, даже въ формѣ концентрированнаго чайнаго настоя, мяснаго отвара,—не мѣшало изслѣдованію; но, съ другой стороны способъ этотъ имѣлъ и большіе недостатки: 1) изслѣдованіе могло быть признано законченнымъ только съ прекращеніемъ развитія газовъ, что наступало лишь по истеченіи нѣсколькихъ дней; 2) способъ этотъ не открывалъ такихъ количествъ мышьяка, которыя съ положительностію могли быть открыты другими способами: предѣлъ чувствительности его наступалъ уже при разведеніи 1 на 5000 [3]), тогда какъ при Маршевой пробѣ онъ не ограничивался разведеніемъ 1 на 500000, слѣд. чувствительность послѣдняго была въ 100 разъ выше; по Simon'у [4]) $^{1}/_{45}$ gr. (слѣдовательно=1,4 mill.) мышьяковистой кислоты, растворенные въ двухъ драхмахъ воды, могли быть опредѣлены лишь въ формѣ небольшаго налета, и 3) Buchner'омъ [5]) былъ указанъ еще недостатокъ способа, состоящій въ улетучиваніи большой части мышьяка въ формѣ газообразнаго мышьяковистаго водорода; для устраненія послѣдняго недостатка Duflos и Hirsch [6]) предложили выдѣлявшійся водородъ, содержавшій мышьяковистый водородъ,—по газоотводной трубкѣ проводить въ растворъ азотнокислаго серебра, въ которомъ по окончаніи опыта мышьякъ могъ быть открытъ въ формѣ мышьяковистой кислоты; вслѣдствіе чего уже въ выгоду способа поставили то, что при немъ не теряется мышьякъ, ($^{1}/_{3}$ котораго, по ихъ мнѣнію, при способѣ Марша осаждалась на цинкѣ), и одновременно повышается и чувствительность способа,

---

1) loc. cit., стр. 15.
2) ibid. стр. 15.
3) Сидери, loc. cit. стр. 41.
4) Duflos und Hirsch, loc. cit. стр. 15.
5) ibid. стр. 15.
6) ibid. стр. 15.

ибо по Lassaigne при этомъ могъ быть открытъ 1 millgr. мышьяковистой кислоты въ 1000 граммахъ воды.

Нелюбинъ [1]) указывалъ простѣйшій способъ открытія мышьяка, основанный на сказанномъ дѣйствіи гальваническаго тока: испытуемая жидкость съ одной каплей соляной кислоты наливается на часовое стеклышко, въ жидкость опускаютъ по одной полоскѣ золотой и серебряной бумаги; при значительномъ содержаніи мышьяка, послѣдній черезъ нѣсколько минутъ возстановляется въ видѣ стально-цвѣтнаго налета.

Другой способъ открытія мышьяка помощію гальваническаго тока основанъ на совершенно иныхъ началахъ: онъ имѣетъ въ виду разложеніе воды дѣйствіемъ тока, отсюда развитіе водорода, дающаго—въ случаѣ присутствія въ испытуемой жидкости мышьяка—газообразный мышьяковистый водородъ, изъ котораго мышьякъ опредѣляется также, какъ и по Маршу; такой способъ открытія мышьяка, по характеру дѣйствія электролитическій, носитъ названіе способа Блоксэма (Ch. Bloxam) [2]).

У Husemann'а [3]) сказано: „Блоксэмъ сдѣлалъ сообщеніе, что растворы мышьяковистой кислоты въ сѣрной кислотѣ, подвергнутые дѣйствію гальваническаго тока, на отрицательномъ полюсѣ развиваютъ мышьяковистый водородъ". Изъ вышеизложеннаго ясно, что Buchner ранѣе 1842 г. зналъ объ этомъ, а Duflos и Hirsch въ 1842 г. предлагали улавливать улетавшій газъ растворомъ азотнокислаго серебра.

Приспособленный аппаратъ для открытія мышьяка на сказанныхъ началахъ былъ предложенъ Блоксэмомъ; состоялъ изъ стекляннаго колокола около 4 кубическихъ дюймовъ вмѣстимости, въ нижней части закрытаго пергаментной перепонкой, укрѣпленной платиновой проволокой; верхнее отверстіе его запиралось пробкой, черезъ отверстія которой проходили стеклянныя трубки газоотводная и воронкообразная и платиновая про-

[1]) loc. cit. стр. 194.

[2]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, für 1860 г., изд. 1861 г., стр. 645—648.

[3]) Handbuch der Toxicologie, 1862 г., стр. 840.

волока, наружнымъ концомъ соединенная съ отрицательнымъ полюсомъ батареи Грове, а на внутреннемъ оканчивавшаяся платиновой пластинкой; колоколъ устанавливался въ небольшомъ стеклянномъ цилиндрѣ, содержавшемъ разведенную сѣрную кислоту, въ которую погружалась платиновая пластинка, соединенная съ положительнымъ полюсомъ батареи; испытуемая на мышьякъ жидкость вливалась черезъ воронку въ колоколъ; водородъ, развивавшійся въ области отрицательнаго электрода подъ колоколомъ, содержавшій мышьяковистый водородъ, по газоотводной трубкѣ проходилъ въ высушивающую, а затѣмъ въ возстановительную, гдѣ, какъ и при способѣ Марша, могъ образовать мышьяковыя зеркала (таковыя въ данномъ случаѣ получались съ слабыми кольцами мышьяковистой кислоты).

Слѣдовательно, способъ Блоксэма въ сущности представляетъ лишь видоизмѣненіе Маршева, отличаясь отъ него главнымъ образомъ тѣмъ, что развитіе водорода достигается помощію гальваническаго тока, а не цинка и сѣрной кислоты, а по сему Вольфъ [1]) и называетъ его способомъ электролитическаго развитія мышьяковистаго водорода въ аппаратѣ Марша; основная разница въ приборахъ сводится лишь къ тому, что Вульфова склянка Маршева аппарата съ цинкомъ и сѣрной кислотой замѣнена у Блоксэма двойнымъ сосудомъ, содержавшимъ кислую жидкость съ погруженными въ нее электродами.

Способы Fischer'а и Блоксэма имѣютъ общаго то, что открытіе мышьяка при обоихъ достигается помощію гальваническаго тока; различіе состоитъ въ томъ, что при первомъ мышьякъ опредѣлялся въ формѣ осадка на электродѣ, причемъ одновременное развитіе газообразнаго мышьяковистаго водорода относилось уже къ недостаткамъ способа, а улавливаніе газа—являлось лишь дополнительнымъ пріемомъ къ нему; при способѣ Блоксэма имѣется въ виду опредѣленіе мышьяка изъ газообразнаго соединенія его съ водородомъ, причемъ одновременное образованіе

---

[1]) Pharmaceut. Centralhalle, 1886 г. стр. 609.

осадковъ является уже осложненіемъ для этого способа; ясно, что условія, наиболѣе выгодныя для перваго, являются наименѣе благопріятными для втораго. Сущность разницы въ приборахъ ясна изъ вышеизложеннаго.

Ольшевскій [1]) водоизмѣнилъ аппаратъ Блоксэма, замѣнивъ колоколъ стеклянной трубкой меньшей вмѣстимости, - 2 сантим. въ діаметрѣ и 10 сант. длины; наполняя ее испытуемой жидкостью и такимъ образомъ оставляя въ ней возможно меньшее количество воздуха, онъ получалъ мышьяковыя зеркала въ болѣе короткое время и не замѣчалъ образованія бѣлыхъ колецъ мышьяковистой кислоты, образованіе которыхъ въ аппаратѣ Блоксэма онъ считалъ за недостатокъ его прибора; описаннымъ аппаратомъ, съ примѣненіемъ электродовъ пластинокъ—авторъ пользовался для открытія мышьяка изъ растворовъ мышьяковистой кислоты. Для открытія же мышьяковой онъ вмѣсто платиновой пластинки отрицательнаго электрода примѣнялъ очень тонкую платиновую проволоку, пользуясь при томъ по возможности малымъ количествомъ изслѣдуемой жидкости. Находя объемистый аппаратъ Блоксэма для послѣдней цѣли неудобнымъ, авторъ предложилъ собственный приспособленный снарядъ [2]), состоящій изъ стеклянной трубки, 7 миллиметр. въ діаметрѣ и 130 мил. длины, въ разстояніи 30 милл. отъ нижняго конца имѣющей 2 шарообразныхъ выдутыхъ расширенія, а въ томъ же разстояніи отъ верхняго конца имѣющей впаянную стеклянную газоотводную трубку въ 60 милл. длины; нижній конецъ трубки обвязывался пергаментной бумагой, обмѣняемой при каждомъ опытѣ; черезъ верхнее отверстіе трубки проходила платиновая проволока въ тонкой стеклянной трубочкѣ, удерживаемой каучуковой надсадкой, закрывавшей одновременно герметически верхнее отверстіе трубки; нижній конецъ платино-

---

[1]) loc. cit. стр. 201—202.
[2]) loc. cit. стр. 207.

вой проволоки доходилъ почти до нижняго конца трубки. Изслѣдуемая жидкость выпариванiемъ доводилась до такого объема, чтобы, влитая въ трубку, наполнила нижнее шарообразное расширенiе ея; приборъ погружался въ узкiй цилиндрическiй сосудъ съ разведенной сѣрной кислотой, въ которую погружалась платиновая пластинка (положительный электродъ). Выдѣлявшiйся на отрицательномъ полюсѣ водородъ совмѣстно съ мышьяковистымъ водородомъ, по газоотводной трубкѣ проходилъ въ возстановительную, гдѣ при нагрѣванiи ея и давалъ мышьяковыя зеркала. Въ виду малыхъ количествъ выдѣлявшагося при этомъ водорода, авторъ для уменьшенiя объема воздуха, заключавшагося въ приборѣ, не употреблялъ для высушиванiя газа особой трубки съ хлористымъ кальцiемъ, а насыпалъ послѣднiй въ возстановительную, запирая его съ обѣихъ сторонъ кусочками ваты.

C. H. Wolff [1]) предложилъ приспособленный для той же цѣли снарядъ, состоящiй изъ аппарата для развитiя добавочнаго тока водорода и трехъ трубокъ: для разложенiя, высушиванiя и для возстановленiя. Общее расположенiе частей снеряда, а равно форма отдѣльныхъ частей его, видны на рисункѣ (табл. II), заимствованномъ изъ статьи Вольфа; подробнаго описанiя размѣровъ частей снаряда авторомъ его не указано. Установку снаряда и производство изслѣдованiй въ немъ по автору, во избѣжанiе повторенiй, изложу одновременно съ описанiемъ таковыхъ, примѣнявшихся мною. Первые опыты были произведены мною съ снарядомъ, изготовленнымъ по рисунку Вольфа; при дальнѣйшемъ ходѣ работы я послѣдовательно измѣнялъ, по указываемымъ ниже причинамъ, нѣкоторыя части его и большую часть послѣдующихъ опытовъ произвелъ со снарядомъ, изображеннымъ на табл. III настоящаго сообщенiя.

---

[1]) Die electrolytische Entwickelung des Arsenswasserstoffs zum Nachweise des Arsens. Pharmaceutische Centralhalle. 1886 г., № 49, стр. 608—613.

Первая часть Вольфова снаряда состоитъ изъ стекляннаго цилиндра A, содержащаго разведенную чистую сѣрную кислоту и погруженный въ нее сосудъ съ чистымъ цинкомъ. Я пользовался такимъ же сосудомъ въ 350 куб. сант. вмѣстимости, наполняя его до $^3/_4$ высоты разведенной сѣрной кислотой (1 на 5 частей по объему); сосудъ для цинка я сдѣлалъ болѣе короткимъ, достигавшимъ лишь до $^1/_3$ высоты цилиндра A, для того, чтобы нижній конецъ его съ отверстіемъ всегда находился въ сѣрной кислотѣ, тогда какъ у Вольфа таковой въ теченіи опыта оказывался погруженнымъ въ растворъ сѣрнокислаго цинка, что значительно затрудняло дальнѣйшее развитіе водорода. Чтобы имѣть возможность въ теченіи опытовъ, смотря по той или другой цѣли ихъ, быстро возобновлять или прекращать токъ водорода, а при надобности регулировать силу его, я не безъ удобства пользовался приспособленіемъ, изображеннымъ на рисункѣ примѣнявшагося мною прибора: желая прекратить выдѣленіе водорода, я закрывалъ кранъ *p*, открывалъ зажимъ и давши выходъ сдавливаемому воздуху, черезъ 2—3 минуты достигалъ равновѣсія давленія въ частяхъ аппарата; имѣя надобность въ теченіе опыта быстро возобновить токъ водорода, я вдувалъ черезъ трубочку большее или меньшее количество воздуха и, закрывши зажимъ, тотчасъ же получалъ соотвѣтственно болѣе или менѣе оживленный токъ газа. Устройство верхней части надсадки-промывалки B нѣсколько измѣнено у меня съ цѣлью ограничить ломкость прибора и удешевить стоимость его; устройство промывающей части изъ оригинальнаго рисунка не понятно; по видимому оно преслѣдуетъ цѣль, достаточно достигаемую примѣнявшимся мною приспособленіемъ. Вольфъ промывалку B наполнялъ кислымъ растворомъ азотнокислаго серебра, хотя и оговаривается, что при употребленіи свободныхъ отъ мышьяка цинка и сѣрной кислоты, это едва ли необходимо; я пользовался этою частію прибора, отчасти какъ промывалкою, отчасти какъ приспособленіемъ, позволявшимъ по количеству промывающихся газовыхъ пузырьковъ вѣрнѣе судить о количествѣ водорода, вы-

ходящаго изъ аппарата A; Mohr [1]) для этой цѣли въ Маршевомъ аппаратѣ предлагалъ особую склянку съ сѣрной кислотой.

Вторая часть Вольфова снаряда состоитъ изъ U—образной стеклянной трубки для разложенія испытуемой жидкости, съ впаянными электродами въ формѣ тонкихъ платиновыхъ проволокъ, оканчивающихся спиралями. Я при своихъ опытахъ пользовался трубками двухъ размѣровъ; обѣ U-образно согнутыя, одинаковой высоты—16 сантм. съ впаянными газоотводными трубочками въ верхнихъ частяхъ ихъ; одна изъ трубокъ (широкая) равномѣрно-цилиндрическая, въ просвѣтѣ 13 милл., вмѣстимостью 32 куб. сант.; другая (узкая)—въ верхней части широкая, въ просвѣтѣ 13 милл., длиною 7 сантм.; въ нижней—съуженная, съ просвѣтомъ 7 милл.; вмѣстимость всей трубки 19 куб. сант.; верхнія отверстія трубокъ запирались каучуковыми пробками, черезъ которыя проходили изолированныя въ стеклянныхъ трубочкахъ платиновыя проволоки (электроды); сверхъ сего въ одной пробкѣ имѣлось отверстіе для нижняго конца воронки. Я примѣнялъ платиновые электроды трехъ видовъ: 1) пластинки—длиною 5,3 сант., шириною 6 милл., толщиною $^5/_{100}$ милл.,—съ проверхностью=6,42 квадр. сант., припаянныя къ такимъ же проволокамъ толщиною $^{77}/_{100}$ милл.; длина всего электрода—21 сантм.; 2) толстыя спирали той же длины изъ проволоки толщиною $^{35}/_{100}$ милл., длина проволоки, употребленной на образованіе каждой спирали,—25 сант.; поверхность ея=2,75 кв. сант.; 3) тонкія спирали изъ проволоки толщиною $^9/_{100}$ милл.; длина проволоки, образующей спираль—20 сант., поверхность ея=0,6 кв. сант. Описаннымъ образомъ я измѣнилъ вторую часть Вольфова снаряда по слѣдующимъ причинамъ: 1) согласно цѣли моихъ опытовъ—для выясненія вліянія нѣкоторыхъ условій на результаты электролиза, я испытывалъ разные электроды, выбравъ описанные три вида ихъ, а равно и разныя трубки, ограничившись двумя формами ихъ—широкой, при-

---

[1]) Chemische Toxicologie, 1874 г. стр. 69—70.

близительно отвѣчавшей по Вольфу и узкой, ибо выгоды ея указывались Ольшевскимъ [1]); 2) примѣненіе электродовъ не впаянныхъ, а проходящихъ черезъ пробки, давало мнѣ возможность испытывать указанные виды ихъ попарно или въ разныхъ комбинаціяхъ въ той или другой изъ трубокъ; 3) примѣненіе подвижныхъ электродовъ давало мнѣ возможность прокаливать ихъ послѣ каждаго опыта для удаленія отлагавшихся на нихъ осадковъ (что было указано еще Ольшевскимъ [2]); тогда какъ при впаянныхъ электродахъ прокаливаніе ихъ являлось невозможнымъ, а равно и очистка трубки ополаскиваніемъ—въ виду присутствія въ ней тонкихъ спиралей—оказывалась затруднительной; 4) кромѣ того, испробованные мною трубки съ впаянными электродами (работы Нипше) при токахъ свыше 5 Бунзеновыхъ элементовъ въ мѣстахъ впайки давали трещины. Примѣнявшіяся мною трубки и электроды, будучи свободными отъ сказанныхъ неудобствъ, кромѣ того являлись частями вполнѣ самостоятельными, въ случаѣ порчи легко замѣнимыми (послѣднее относится и до воронки), не говоря уже о томъ, что стоимость указанныхъ частей—въ силу наиболѣе простаго устройства ихъ — являлась значительно пониженной.

Третья часть снаряда—трубка для высушиванія газа—*d*, наполнена въ первой половинѣ своей ѣдкимъ кали, а во второй хлористымъ кальціемъ; кранъ *e* при поворотѣ на 180° можетъ направить газъ въ боковую трубку *h*, содержащую подкисленный растворъ азотно-кислаго серебра; я пользовался высушивающей трубкой безъ сказаннаго приспособленія.

Четвертая часть Вольфова снаряда состоитъ изъ возстановительной трубки, окружающей ее металлической коробки и тройной газовой грѣлки; первая служила для полученія лишь одного мышьяковаго зеркала, ибо для полученія втораго, третьяго—ее по автору приходится замѣнять новой; вторая назначалась по видимому для

[1]) loc. cit. стр.202—207.
[2]) loc. cit. стр. 203.

предотвращенія колебаній пламени; помощію третьей достигалось накаливаніе трубки на протяженіи 14 сант. ея длины. Нельзя конечно отрицать удобства двухъ послѣднихъ приспособленій вообще, ибо сильное и равномѣрное накаливаніе трубки есть одно изъ условій для полученія ясныхъ результатовъ, а отсутствіе колебаній пламени является для сего условіемъ необходимымъ, тѣмъ не менѣе сказанныя приспособленія Вольфа для моихъ цѣлей оказались не вполнѣ пригодными: желая опредѣлить характеръ отдѣльныхъ зеркалъ, образовавшихся черезъ извѣстные промежутки времени, я долженъ былъ въ теченіи полу-часоваго опыта нѣсколько разъ мѣнять и приспособлять возстановительную трубку, что—хлопотливо; передвиганіе всей печи для полученія послѣдовательныхъ зеркалъ въ одной и той же трубкѣ—было-бы затруднительно. Я пользовался длинной возстановительной трубкой, имѣвшей нѣсколько суженій для полученія отдѣльныхъ зеркалъ; мѣсто трубки передъ суженіемъ ея нагрѣвалось одной газовой грѣлкой, а при желаніи получить раздѣльныя зеркала въ теченіи одного и тогоже опыта, слѣдующее мѣсто трубки, ближайшее къ прибору, нагрѣвалось помощію дополнительной грѣлки; при моихъ опытахъ, благодаря особымъ условіямъ окружавшей тишины, возстановительная трубка помѣщалась и накаливалась на открытыхъ приспособленныхъ подставкахъ.

Суть производства опытовъ по Вольфу, которой придерживался и я, слѣдующая; Вольфъ наливалъ въ трубку для разложенія *a* до верхней части спиралей 8—10 к. с. разведенной сѣрной кислоты (1 на 5 по вѣсу); я наливалъ столько, чтобы концы примѣнявшихся электродовъ были погружены въ жидкость на глубину 1 сант., затѣмъ, при открываніи крана *p* и *b* (послѣдній съ 3 отверстіями), оживленнымъ токомъ водорода вытѣснялся воздухъ изъ частей прибора, одновременно замыкался и токъ, съ одной стороны для того, чтобы имѣть возможность вводить испытуемую жидкость въ сѣрную кислоту, находящуюся въ состояніи оживленнаго развитія водорода, а съ

другой затѣмъ, чтобы токомъ электролитически развиваемаго водорода вытѣснить воздухъ, находящійся въ колѣнѣ трубки надъ сѣрной кислотой; черезъ 10—15 минутъ я зажигалъ выдѣлявшійся водородъ у конца возстановительной трубки, а затѣмъ зажигалъ и грѣлку подъ трубкой; кранъ *b* поворачивался настолько, чтобы испытуемая жидкость изъ воронки вливалась въ трубку для разложенія по каплямъ; затѣмъ я въ воронку вливалъ еще нѣсколько кубическихъ сантиметровъ разведенной сѣрной кислоты и пропускалъ ихъ въ трубку для разложенія для того, чтобы смыть остатки испытуемой жидкости и пополнить объемъ жидкости въ трубкѣ *a* на столько, чтобы онъ достигалъ половины ея высоты. Опредѣленныя количества мышьяковистой кислоты (мышьяковистаго ангидрида—As_2O_3) вводились въ трубку для разложенія растворенныя въ разведенной сѣрной кислотѣ (1 на 5 по объему). Въ суженной части воронки выше крана *b* я оставлялъ нѣсколько капель жидкости, чтобы не впустить воздуха во внутреннія части снаряда; затѣмъ на 1—2 минуту открывалъ кранъ *p*, чтобы токомъ водорода согнать въ трубку для разложенія остатокъ жидкости, находившійся въ трубкѣ ниже крана *b* и такимъ образомъ ввести ее полностію въ трубку для разложенія; на вливаніе испытуемой жидкости въ трубку *a* всегда примѣнялось 5 минутъ. По Вольфу нагрѣваніе трубки въ теченіе опыта производится двумя грѣлками; третья зажигается передъ окончаніемъ его за тѣмъ, чтобы согнать къ одному мѣсту мышьякъ, осѣвшій и впереди нагрѣваемаго мѣста; я нагрѣвалъ возстановительную трубку одной газовой грѣлкой, а передъ концомъ опыта зажигалъ вторую въ разстояніи 5—7 сант. отъ первой—по направленію къ прибору—и, нагрѣвая трубку, постепенно приближалъ вторую грѣлку къ первой до полнаго соприкосновенія ихъ пламеней; для полученія втораго, третьяго и т. д. зеркалъ по Вольфу нужно каждый разъ размыкать токъ, запирать кранъ *e* и трубку *f* замѣнять новой. Для полученія мышьяковыхъ пятенъ—по Вольфу гасятъ грѣлки, открываніемъ крана *p* усиливаютъ токъ газа и зажигаютъ послѣдній при *n*; пропуская

газъ въ растворъ серебра, одновременно проводятъ выдѣляющійся кислородъ въ сосудъ *g*, наполненный водою на столько, чтобы давленіе на сѣрную кислоту въ обоихъ колѣнахъ трубки *a* было одинаково; по окончаніи опыта открываютъ пробку *m*, содержимое трубки сливаютъ и ополаскиваютъ ее водою. Продолжительность опыта я считалъ съ момента вливанія въ трубку для разложенія первой порціи испытуемой жидкости; послѣ каждаго опыта трубка *a*, обѣ пробки ея и воронка старательно обмывались, электроды прокаливались и очищались; содержимое высушивающей трубки обновлялось при надобности; при нѣкоторыхъ опытахъ въ теченіе ихъ примѣнялся дополнительный токъ водорода изъ аппарата А; это, а равно всякія другія уклоненія отъ изложеннаго общаго порядка, примѣнявшіяся мною сообразно разнымъ цѣлямъ, будутъ оговорены въ соотвѣтствующихъ мѣстахъ.

Источникомъ гальваническаго тока служили мнѣ элементы Бунзена, всѣ одинаковой формы и величины, заряжавшіеся азотной кислотой (уд. в. 1,39) и разведенной (1 на 10) сѣрной, удѣльнаго вѣса—1,10; поверхность каждаго цинка, приходившая въ соприкосновеніе съ кислотой, равнялась 504 кв. сант.; таковая же поверхность угля=150 кв. сант.: электровозбудительная сила тока каждаго элемента, при опредѣленіи ея гальванометромъ Гефа съ дѣленіями на М. А. (милліамперы), со включеніемъ 1000 Омовъ сопротивленія реостата Гефа,—оказалась равной 2 М. А., или 2 вольтамъ (приблизительно) [1]).

Чистымъ содержаніемъ частей элементовъ и своевременнымъ обмѣномъ кислотъ я старался достигнуть, чтобы сила тока при всѣхъ опытахъ оставалась повозможности постоянною.

Чистота примѣнявшихся цинка и сѣрной кислоты опредѣлялась испытаніемъ водорода, развиваемаго въ аппаратѣ А; испытуемые реактивы признавались свободными отъ мышьяка лишь

---

[1]) Измѣренія сдѣланы Доцентомъ Академической Клиники нервныхъ и душевныхъ болѣзней Докторомъ С. Н. Данилло.

тогда, если при токѣ водорода 1000 к. с. въ $^1/_4$ часа [1]), при опытѣ въ теченіи 1 часа [2]), въ возстановительной трубкѣ не получалось и слѣдовъ мышьяковаго налета. Здѣсь же считаю не лишнимъ упомянуть, изъ при большаго числа испытанныхъ мною сортовъ цинка пришлось лишь немногіе признать за свободные отъ мышьяка; нѣкоторые оказались столь богатыми имъ, что отъ 15,0 цинка получались зеркала, соотвѣтствовавшія $^1/_{50}$—$^1/_{20}$ mill. мышьяковистой кислоты.

Способъ и снарядъ рекомендованы Вольфомъ для открытія мышьяка изъ растворовъ мышьяковистой кислоты, вполнѣ освобожденныхъ отъ органическихъ веществъ. Къ числу выгодъ способа и снаряда, сравнительно съ Маршевыми, авторъ относитъ слѣдующія [3]): 1) способъ этотъ, сохраняя выгоды Маршева относительно полученія разнообразныхъ доказательствъ мышьяка, совершенно свободенъ отъ источниковъ ошибокъ, присущихъ послѣднему, обусловленныхъ примѣненіемъ цинка и сѣрной кислоты; 2) чувствительность способа не находится въ зависимости отъ величины сосуда для развитія газа и отъ количества приливаемой жидкости, а лишь отъ силы, равномѣрности и постоянства тока, величинъ неизмѣняющихся въ теченіе опыта, обусловливающихъ равномѣрное выдѣленіе газа и дающихъ условія для полученія точныхъ результатовъ; послѣднее обстоятельство даетъ возможность приблизительной количественной оцѣнки искомыхъ количествъ мышьяка, путемъ сравненія полученныхъ результатовъ съ результатами, получаемыми при тѣхъ же условіяхъ отъ количествъ мышьяка, заранѣе опредѣленныхъ; и 3) изслѣдователю дается возможность путемъ размыканія тока прерывать опытъ въ любой моментъ теченія его, а путемъ замыканія—вновь начинать таковой.

При испытаніиВольфова снаряда въ описанной формѣ я путемъ многочисленныхъ и разнообразно поставленныхъ опытовъ

---

[1]) H. Fleck. Archiv der Pharmacie, 1883 г. стр. 207.
[2]) Hagers-Untersuchungen, 1 Band, 1885 г. стр. 631.
[3]) loc. cit. стр. 609, 612.

пришелъ къ убѣжденію, что результаты электролитическаго способа открытія мышьяка находятся въ зависимости отъ многихъ условій, въ виду практической важности которыхъ считаю нужнымъ относительно нѣкоторыхъ изъ нихъ подробнѣе изложить то, что мнѣ удалось подмѣтить; при опытахъ для выясненія каждаго отдѣльнаго условія наблюдалось, чтобы всѣ прочія оставались всѣ и всегда одинаковыми.

1) Вліяніе силы тока.

Относительно силы гальваническаго тока, нужной для открытія мышьяка, а равно относительно вліянія—токовъ разной силы на результаты способа литературныя свѣденія кратки:

Сила тока цѣпи Деберейнера (способъ Fischer'a) не указана, но, въ виду малыхъ размѣровъ аппарата, надо полагать—таковая была незначительна.

A. Classen [1]) говоритъ, что для открытія металловъ, въ томъ числѣ и мышьяка, путемъ осажденія на электродѣ, можно пользоваться элементами Мейдингера, Лекланше, въ большинствѣ случаевъ достаточно имѣть токъ отъ 1—2 элементовъ Бунзена.

Готье-де-Клобри [2]) для той же цѣли рекомендуетъ гальваническую батарею съ постояннымъ токомъ.—напр. Бунзена.

Для развитія мышьяковистаго водорода Блоксэмъ [3]) пользовался батареею Грове, по Husemann'y [4])—небольшою гальваническою батареею, а по Одлингу [5])—шестью парами Грове.

Драгендорфъ [6]) упоминаетъ о пятидюймовой батареѣ Грове; Ольшевскій въ приведенной статьѣ никакихъ указаній не даетъ;

---

[1])Quantitative Analyse auf electrolyt. Wege. Aachen, 1882 г. стр. 6.
[2]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1079.
[3]) Jahresbericht für Chemie, 1860 г. т. 13, стр. 645.
[4]) loc. cit. стр. 840.
[5]) Руководство къ химіи, СПБ., 1863 г. ч. I. стр. 365.
[6]) loc. cit., стр. 460.

а Вольфъ [1]) признаетъ достаточной силу тока отъ 6 элементовъ Бунзена.

Относительно зависимости между силою гальваническаго тока и результатами открытія помощію его мышьяка—мнѣ встрѣтилось единственное прямое указаніе Одлинга, который говоритъ [2]): „сильный электрическій токъ возстановляетъ мышьяковистую кислоту въ мышьяковистый водородъ, слабый токъ осаждаетъ только металлическій мышьякъ на отрицательномъ электродѣ".

Я пользовался, какъ сказано, элементами Бунзена, равными между собою по силѣ; при такихъ условіяхъ, вопросъ о вліяніи силы тока на результаты электролиза сводился къ опредѣленію вліянія числа примѣнявшихся элементовъ. Я подвергалъ опредѣленныя количества мышьяковистой кислоты (As_2O_3—$^1/_4$ milligrm.) дѣйствію токовъ разной силы, мѣняя число элементовъ, при всѣхъ прочихъ условіяхъ одинаковыхъ: широкая трубка, электроды пластинки, безъ дополнительнаго тока водорода изъ аппарата А, слѣд. при токѣ водорода, развиваемаго лишь электролитически; результаты получились слѣдующіе:

Число элементовъ.	Продолжительность опытовъ:			
	½ часа	1 часъ	2 часа	3 часа
6	зеркало полное *)	зеркало полное	зеркало полное	зеркало полное
5	„ полное	„ полное	„ полное	„ полное
4	„ меньшее	„ полное	„ полное	„ полное
3	„ небольшое	„ меньшее	„ полное	„ полное
2	налетъ большой	„ небольшое	„ меньшее	„ полное
1	результатъ отрицательный.			

Для опредѣленія времени сформированія зеркалъ при токахъ разной силы—указанные опыты были повторены при тѣхъ же условіяхъ, но съ тою разницею, что черезъ опредѣленные промежутки времени помощію дополнительной грѣлки послѣдовательно нагрѣвались впереди лежащія, ближайшія къ прибору, мѣста той же трубки, имѣвшей нѣсколько суженій.

[1]) loc. cit. стр. 612.

[2]) loc. cit. стр. 360 и 374.

*) Соотвѣтствующее взятому количеству мышьяковистой кислоты.

Результаты слѣдующіе:

токъ отъ 6 элем.; начало зеркала черезъ 4 минуты:
„ „ „ „ отъ 4 мин. до 10 мин. зеркало большое
„ „ „ „ „ 10 „ „ 15 „ „ меньшее
„ „ „ „ „ 15 „ „ 20 „ „ налетъ большой
„ „ „ „ „ 20 „ „ 25 „ „ „ малый
„ „ „ „ „ 25 „ „ 40 „ результатъ отрицательный;

„ „ 5 „ начало зеркала черезъ 5 минутъ;
„ „ „ „ отъ 5 мин. до 10 мин. зеркало большое
„ „ „ „ „ 10 „ „ 15 „ „ } небольшія
„ „ „ „ „ 15 „ „ 20 „ „ }
„ „ „ „ „ 20 „ „ 25 „ налетъ большой
„ „ „ „ „ 25 „ „ 30 „ „ малый
„ „ „ „ „ 30 „ „ 45 „ результатъ отрицательный;

„ „ 4 „ начало зеркала черезъ 7 минутъ;
„ „ „ „ отъ 7 мин. до 17 мин. зеркало большое
„ „ „ „ „ 17 „ „ 27 „ „ меньшее
„ „ „ „ „ 27 „ „ 37 „ налетъ большой
„ „ „ „ „ 37 „ „ 47 „ „ малый
„ „ „ „ „ 47 „ „ 60 „ результатъ отрицательный:

„ „ 3 „ начало зеркала черезъ 16 мин. (налета около 12 мин.);
„ „ „ „ отъ 16 „ „ 30 „ зеркало бо́льшее
„ „ „ „ „ 30 „ „ 45 „ „ меньшее
„ „ „ „ „ 45 „ „ 60 „ „ небольшое
„ „ „ „ „ 60 „ „ 75 „ налетъ бо́льшій
„ „ „ „ „ 75 „ „ 90 „ „ меньшій
„ „ „ „ „ 90 „ „ 105 „ результатъ отрицательный;

„ „ 2 „ начало зеркала черезъ 30 мин. (налета около 27 мин.);
„ „ „ „ отъ 30 мин. до 55 мин. зеркало бо́льшее
„ „ „ „ „ 55 „ „ 80 „ „ меньшее
„ „ „ „ „ 80 „ „ 105 „ „ небольшое
„ „ „ „ „ 105 „ „ 130 „ налетъ большой
„ „ „ „ „ 130 „ „ 155 „ „ малый
„ „ „ „ „ 155 „ „ 180 „ результатъ отрицательный.

Зависимость развитія зеркалъ отъ силы тока яснѣе видна изъ слѣдующей таблицы:

Число элементовъ:	6.	5.	4.	3.	2.
начало образованія зеркалъ	4 мин.	5 мин.	7 мин.	16 мин.	30 мин.
конецъ „ „	25 „	30 „	47 „	90 „	2 ч. 35 м.
продолжительность „	21 „	25 „	40 „	1 ч. 14 м.	2 ч. 5 м.
время развитія наибольшихъ зеркалъ.	отъ 4 до 10 мин.	отъ 5 до 10 мин.	отъ 7 до 17 мин.	отъ 16 до 30 мин.	отъ 30 до 55 мин.

Ясно, что съ уменьшеніемъ числа элементовъ (силы тока) — замедляется время появленія зеркалъ и удлинняется весь періодъ полнаго развитія ихъ.

Одною изъ причинъ сказаннаго явленія можетъ быть медленное выдѣленіе мышьяковистаго водорода, благодаря медленному теченію тока водорода вообще; это доказывается слѣдующимъ опытомъ: если при токѣ отъ 2 элементовъ, безъ дополнительнаго тока водорода, по истеченіи часа—когда успѣетъ образоваться сравнительно небольшое зеркало — открыть кранъ *p* и дать мѣсто дополнительному току водорода, то въ теченіи 2—3 минутъ образуется большое зеркало, въ слѣдующую $^1/_4$ часа—небольшой налетъ, въ слѣдующіе $^1/_2$ часа—результатъ будетъ отрицательный; очевидно, къ концу перваго часа опыта развитіе мышьяковистаго водорода бываетъ уже законченнымъ, послѣдній находится выдѣленнымъ во внутреннихъ частяхъ снаряда, но вытѣсняется медленно, благодаря малому количеству водорода, развиваемаго при слабыхъ токахъ; измѣреніе количества послѣдняго дѣйствительно показало, что таковое падаетъ соотвѣтственно уменьшенію числа элементовъ; для сказанной цѣли выдѣлявшійся водородъ отводился по газоотводной трубкѣ, собирался въ цилиндрѣ надъ водою, количество его опредѣлялось по объему; причемъ оказалось, что 1000 куб. сант. водорода при указанныхъ условіяхъ (широкая трубка, пластинки) выдѣлялось:

при	токѣ	отъ	6	элем.	въ	теченіи	—	часа	55	мин.
„	„	„	5	„	„	„	1	„	10	„
„	„	„	4	„	„	„	1	„	40	„
„	„	„	3	„	„	„	2	„	40	„
„	„	„	2	„	„	„	6	„	40	„

при токѣ отъ 1 элем. въ теченіи 3-хъ часовъ не удалось собрать опредѣленнаго количества водорода. При токахъ отъ 6 и 5 элем. водородъ, зажженный у выходнаго конца возстановительной трубки, горѣлъ постояннымъ небольшимъ пламенемъ, при токахъ меньшей силы—этого не наблюдалось.

Повторивъ опыты 1-ой группы при вышеуказанныхъ условіяхъ, но съ добавочнымъ токомъ водорода, я получилъ полныя зеркала

при	6	элементахъ	черезъ $^1/_2$ часа
"	5	"	
"	4	"	" $^3/_4$ "
"	3	"	" 1 "
"	2	"	

Разлагая вышеуказаннымъ образомъ зеркала при послѣднихъ условіяхъ, я получилъ слѣдующіе результаты:

токъ	отъ	6	элем.;	начало зеркала черезъ 3 минуты;		
"	"	"	"	отъ 3 мин.	до 8 мин.	зеркало большое
"	"	"	"	" 8 "	" 13 "	" меньшее
"	"	"	"	" 13 "	" 18 "	налетъ большой
"	"	"	"	" 18 "	" 23 "	" малый
"	"	"	"	" 23 "	" 38 "	результатъ отрицательный;
"	"	5	"	начало зеркала черезъ $3^1/_2$ минуты;		
"	"	"	"	отъ $3^1/_2$ мин.	до 9 мин.	зеркало большое
"	"	"	"	" 9 "	" 14 "	" меньшее
"	"	"	"	" 14 "	" 19 "	налетъ большой
"	"	"	"	" 19 "	" 24 "	" малый
"	"	"	"	" 24 "	" 40 "	результатъ отрицательный;
"	"	4	"	начало зеркала черезъ 4 минуты;		
"	"	"	"	отъ 4 мин.	до 9 мин.	зеркало бо́льшее
"	"	"	"	" 9 "	" 14 "	" меньшее
"	"	"	"	" 14 "	" 19 "	" небольшое
"	"	"	"	" 19 "	" 24 "	налетъ большой
"	"	"	"	" 24 "	" 30 "	" малый
"	"	"	"	" 30 "	" 45 "	результатъ отрицательный;
"	"	3	"	начало зеркала черезъ 5 минутъ;		
"	"	"	"	отъ 5 мин.	до 10 мин.	зеркало бо́льшее
"	"	"	"	" 10 "	" 15 "	" меньшее
"	"	"	"	" 15 "	" 20 "	зеркала небольшія
"	"	"	"	" 20 "	" 25 "	
"	"	"	"	" 25 "	" 30 "	налеты "
"	"	"	"	" 35 "	" 50 "	
"	"	"	"	" 35 "	" 50 "	результатъ отрицательный;
"	"	2	"	начало зеркала черезъ 7 минутъ;		
"	"	"	"	отъ 7 мин.	до 12 мин.	зеркала бо́льшія
"	"	"	"	" 12 "	" 17 "	

токъ	отъ	2 элем.;	отъ	17	мин.	до	22	мин.	} зеркала меньшія
"	"	"	"	"	22	"	"	27	"	
"	"	"	"	"	27	"	"	35	"	} налеты небольшіе
"	"	"	"	"	32	"	"	45	"	
"	"	"	"	"	45	"	"	60	"	результатъ отрицательный.

Итакъ, зависимость развитія зеркалъ отъ силы тока при дополнительномъ токѣ водорода—выразится слѣдующимъ образомъ:

Число элементовъ:	6.	5.	4.	3.	2.
начало развитія зеркалъ	3 мин.	3½ мин.	4 мин.	5 мин.	7 мин.
конецъ " "	23 "	24 "	30 "	35 "	45 "
продолжительность "	20 "	20½ "	26 "	30 "	38 "
время развитія наиболь-щихъ зеркалъ.	отъ 3 до 8 мин.	отъ 3½ до 9 мин.	отъ 4 до 9 мин.	отъ 5 до 10 мин.	отъ 7 до 17 мин.

При токахъ отъ 7 и 8 элем. появленіе и образованіе зеркалъ шло почти также, какъ и при 6 элем.; таковыя начинались въ концѣ третьей минуты, заканчивались около 23-хъ минутъ.

Второю причиною болѣе медленнаго образованія зеркалъ при уменьшеніи числа элементовъ можетъ быть болѣе медленное возстановленіе мышьяковистой кислоты до мышьяковистаго водорода—подъ вліяніемъ слабыхъ токовъ. Изъ послѣдней таблицы видно, что при дополнительномъ токѣ водорода, слѣд. при регулированіи первой изъ указанныхъ причинъ,—начало и образованіе зеркалъ при токахъ слабыхъ все таки является сравнительно замедленнымъ, наступая напр. при токѣ отъ 2 элем. лишь черезъ удвоенный срокъ, сравнительно съ 6 элем.; тѣмъ не менѣе сказаннаго явленія нельзя относить полностію на счетъ второй предполагаемой причины, ибо оно находится въ очевидной зависимости и отъ другаго обстоятельства; при слабыхъ токахъ развитіе водорода путемъ электролиза идетъ медленно, въ силу чего и вытѣсненіе его изъ колѣна *U*—образной трубки и поступленіе его въ общій токъ дополнительнаго водорода является замедленнымъ; сказанное обстоятельство естественно должно замедлять образованіе зеркалъ при токахъ слабыхъ, сравнительно съ

токами болѣе сильными, хотя бы количество дополнительнаго водорода въ томъ и другомъ случаѣ оставалось тоже. При такомъ взглядѣ на дѣло второй причинѣ придется удѣлить лишь незначительную долю вліянія; изъ опытовъ съ полученіемъ раздѣльныхъ зеркалъ видно, что при 6 элем. таковыя появляются уже черезъ 3 минуты—въ періодѣ вливанія жидкости, заканчиваются къ 23 мин., при чемъ лучшее образуется въ теченіе 5 мунутъ; ясно, что развитіе мышьяковистаго водорода подъ вліяніемъ тока совершается вообще быстро; въ пользу этого говорятъ и литературныя данныя: по Duflos и Hirsch'у [1])—въ случаѣ присутствія мышьяка первыя порціи выдѣляющагося водорода наиболѣе богаты мышьяковистымъ водородомъ; тоже по Нелюбину [2]); а Hager [3]) говоритъ: въ случаѣ присутствія мышьяка, мышьяковистый водородъ развивается augenblicklich. Указанныя мнѣнія авторовъ, относящіяся до Маршева аппарата, имѣютъ конечно полное примѣненіе и къ способу Блоксэма; и дѣйствительно, опытъ съ 2 элем. при дополнительномъ токѣ водорода показалъ, что зеркало появляется черезъ 7 мин., а лучшее развивается отъ 7 до 17 мин.; ясно, что и въ данномъ случаѣ имѣетъ мѣсто скорое образованіе мышьяковистаго водорода, и что зависимость быстроты возстановленія отъ силы тока (не менѣе 2 элем.)—повидимому лишь незначительна. При токахъ менѣе 5 элементовъ замѣчена своебразная форма мышьяковыхъ отложеній въ возстановительной трубкѣ: кромѣ обычныхъ зеркалъ, отлагавшихся далѣе нагрѣвавшагося мѣста трубки, появлялись отложенія и впереди его—ближе къ прибору (табл. IV), въ разстояніи отъ грѣлки равномъ тому, въ какомъ отлагаются обычныя зеркала. Образованіе ихъ шло одновременно съ образованіемъ послѣднихъ, форма и величина ихъ была въ зависимости отъ силы тока и отъ просвѣта трубки: при слабыхъ токахъ онѣ были выражены яснѣе, въ широкой части трубки

[1]) loc. cit. стр. 10.
[2]) loc. cit. стр. 163.
[3]) Untersuchungen, loc. cit. стр. 632.

представлялись въ формѣ разсѣянныхъ коричневатыхъ налетовъ; если часть возстановительной трубки передъ нагрѣвавшимся мѣстомъ была съужена, то при токѣ отъ 2 элементовъ они являлись въ формѣ ясныхъ мышьяковыхъ отложеній, бураго цвѣта, блестящихъ, по формѣ и величинѣ вполнѣ отвѣчавшихъ обычнымъ зеркаламъ, обращеннымъ концами въ обратную сторону; при нагрѣваніи ихъ дополнительной грѣлкой въ токѣ водорода они перегонялись и шли на увеличеніе обычныхъ отложеній; при перегонкѣ большихъ отложеній часть мышьяка улетучивалась, обусловливая появленіе чесночнаго запаха. Условіемъ, благопріятнымъ для такихъ дополнительныхъ отложеній, являлось медленное теченіе газа, ибо при дополнительномъ токѣ водорода таковыхъ не наблюдалось.

На основаніи полученныхъ результатовъ можно вывести слѣдующія практическія замѣтки: для опредѣленія мышьяка изъ мышьяковистаго водорода можно пользоваться токами разной силы—не менѣе 2-хъ элементовъ Бунзена; выгоднѣе пользоваться сильными токами, при чемъ 6 элементовъ Бунзена вполнѣ достаточно для сказанной цѣли; при слабыхъ токахъ мышьяковыя отложенія появляются поздно, развиваются медленно, благодаря замедленному теченію мышьяковистаго водорода; продолжительность опыта при слабыхъ токахъ можно сократить примѣненіемъ опыта дополнительнаго тока водорода. Повѣрочные опыты: $^1/_{20}$ mill. мышьяковистый кислоты, токъ отъ 2-хъ элементовъ, безъ дополнительнаго тока водорода, черезъ 4 часа получено ясное мышьяковое зеркальцо; тотъ же опытъ съ дополнительнымъ токомъ водорода—таковое же развилось въ теченіи 1 часа.

2) Вліяніе формы электродовъ.

Въ аппаратѣ Деберейнера электродами служили: отрицательнымъ платиновая проволока, положительнымъ цинковая пластинка; форма и величина ихъ не указаны.

По A. Classen'у [1]) для осажденія металловъ (въ томъ числѣ и мышьяка) могутъ служить—положительнымъ электродомъ платиновая проволока, отрицательнымъ такая же пластинка; причемъ авторъ описываетъ и другія формы электродовъ—спиралей и изогнутыхъ пластинокъ.

Готье-де-Клобри [2]) для той же цѣли рекомендуетъ двѣ пластинки платиновыя, или платиновую для отрицательнаго, и цинковую—для положительнаго полюса.

Блоксэмъ [3]) для развитія мышьяковистаго водорода пользовался платиновыми проволоками, на концахъ которыхъ были подвѣшаны такія же пластинки.

Ольшевскій [4]) для открытія мышьяковистой кислоты считалъ достаточными платиновыя пластинки, а для возстановленія мышьяковой находилъ необходимымъ примѣнять отрицательный электродъ въ формѣ очень тонкой платиновой проволоки.

Драгендорфъ [5]) упоминаетъ о платиновой пластинкѣ, какъ объ отрицательномъ электродѣ.

Вольфъ [6]) рекомендуетъ оба электрода въ формѣ тонкихъ платиновыхъ спиральныхъ проволокъ, не обозначивъ размѣровъ ихъ.

Относительно вліянія формы и величины электродовъ на результаты электролиза растворовъ мышьяка, за исключеніемъ указанныхъ наблюденій Ольшевскаго, я въ литературѣ не встрѣтилъ прямыхъ указаній.

Для выясненія этого вопроса мною поставлены слѣдующіе опыты: $^1/_4$ mill. мышьяковистой кислоты, токъ отъ 6 элементовъ, безъ дополнительнаго тока водорода, раздѣльныя зеркала черезъ

---

[1]) Quantit. Anal. auf electrol. Wege, 1882 г. Aachen, стр. 8—11.

[2]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1079.

[3]) Jahresber. über die Fortschritte der Chemie für 1860 г., изд. 1861 г., стр. 646.

[4]) loc. cit. стр. 202 и 206, реф. въ Archiv der Pharmacie, 1878 г. стр. 563—565.

[5]) loc. cit. стр. 460.

[6]) Pharmaceut. Centralhalle, 1866 г. стр. 609.

5 минутъ, прочія условія одинаковыя, за исключеніемъ формы и величины примѣнявшихся электродовъ; результаты слѣдующіе:

		въ широкой трубкѣ:	въ узкой трубкѣ:
при пластинкахъ	начало образов. зерк. черезъ	4 м.	27 м.
	конецъ „ „ „	25 „	2 ч. 15 „
	продолжительность „	21 „	1 „ 48 „
„ толст. спирал.	начало образов. зерк. „	6 „	— 8 „
	конецъ „ „ „	30 „	— 50 „
	продолжительность „	24 „	— 42 „
„ тонк. „	начало образов. зерк. „	23 „	— 30 „
	конецъ „ „ „	2 часа	$2\frac{1}{2}$ часа.
	продолжительность	1 ч. 37 м.	2 „
„ + пластинкѣ — тонк. спир.	начало образов. зерк. „	14 м.	— 28 м.
	конецъ „ „ „	1 ч. 10 м.	$2\frac{1}{4}$ часа.
	продолжительность	— 56 „	1 ч. 47 м.

И въ данномъ случаѣ, при позднемъ и медленномъ развитіи зеркалъ наблюдалось образованіе дополнительныхъ мышьяковыхъ отложеній впереди нагрѣвавшагося мѣста.

Если полученные результаты сравнить съ таковыми же при испытаніи токовъ разной силы, окажется, что нѣкоторыя формы электродовъ—при одной и той же силѣ тока—оказываютъ тоже вліяніе, какъ и уменьшенное число элементовъ; такъ, при толстыхъ спираляхъ въ узкой трубкѣ при 6 элем., развитіе зеркалъ идетъ почти также, какъ при 4 элем. (но при широкой и пластинкахъ), а при тонкихъ спираляхъ въ той же трубкѣ—также, какъ при 2 элементахъ.

Измѣреніе количества водорода, развиваемаго электролитически при указанныхъ условіяхъ, показало, что при токахъ отъ 6 элем. 1000 куб. сант. его развивилось:

	въ широкой трубкѣ:	въ узкой трубкѣ:
при пластинкахъ въ теченіи	55 м.	5 час. 20 мин.
„ толст. спирал. „ „	1 ч. 18 „	1 „ 50 „

при тонк. спирал. въ теченіи	4 ч. 40 м.	6 час.	40 м.
„ {+ пластинкѣ / —тонк. спир. „ „	2 „ 20 „	6 „	—

Разница въ количествѣ выдѣляющихся газовъ при разныхъ электродахъ особенно рѣзко замѣтна въ области нижнихъ концовъ ихъ; при пластинкахъ наибольшее количество газовъ развивается въ области поперечнаго сѣченія ихъ и съ боковыхъ граней на протяженіи 1—1$^1/_2$ сант.; съ поверхности пластинокъ выдѣляется лишь незначительное количество пузырьковъ; при спираляхъ большая часть газовъ выдѣляется у оконечностей ихъ и значительно меньшая съ поверхности нижняго конца ихъ на протяженіи $^1/_2$—1 сант.; при полномъ погруженіи электродовъ въ жидкость количество развивающихся газовъ измѣнялось лишь незначительно. Такимъ образомъ, вліяніе электродовъ на развитіе газовъ и слѣд. на образованіе зеркалъ обусловливается главнымъ образомъ формою нижняго конца ихъ и не находится въ большой зависимости отъ степени погруженія ихъ въ жидкость; косвенное вліяніе высоты столба жидкости будетъ указано на стр. 67.

Вышеуказанные опыты были повторены при тѣхъ же условіяхъ, но съ дополнительнымъ токомъ водорода, результаты слѣдующіе:

		въ широкой трубкѣ:	въ узкой:
при пластинкахъ	начало образов. зерк. черезъ	3 м.	7 м.
	конецъ „ „ „	23 „	42 „
	продолжительность „	20 „	35 „
„ толст. спир.	начало образов. зерк. черезъ	4 „	5 „
	конецъ „ „ „	25 „	30 „
	продолжительность „	21 „	25 „
„ тонкихъ „	начало образов. зерк. черезъ	6 „	7 „
	конецъ „ „ „	40 „	42 „
	продолжительность „	34 „	35 „
„ +пластинкѣ / —тонк. спир.	начало образов. зерк. черезъ	5 „	7 „
	конецъ „ „ „	35 „	40 „
	продолжительность „	30 „	33 „

На основаніи результатовъ указанныхъ опытовъ слѣдуетъ заключить: 1) форма и величина примѣняемыхъ электродовъ имѣетъ большое вліяніе на результаты электролиза и именно на время появленія и образованія мышьяковихъ зеркалъ; 2) причиною замедленнаго образованія зеркалъ при нѣкоторыхъ электродахъ является медленное теченіе электролитически развиваемаго водорода; слѣд. тоже, что и при уменьшающемся числѣ элементовъ; сказанная причина въ томъ и другомъ случаѣ можетъ быть достаточно регулирована примѣненіемъ дополнительнаго тока водорода; 3) условіями, болѣе благопріятными для развитія газовъ, являются: въ широкой трубкѣ: пластинки, затѣмъ толстыя спирали, далѣе + пластинка и — тонкая спираль и наконецъ—тонкія спирали; въ узкой трубкѣ отношенія нѣсколько иныя: лучше толстыя спирали, затѣмъ пластинки, далѣе + пластинка и — тонкая спираль и наконецъ—тонкія спирали; 4) наиболѣе выгодная комбинація для практическихъ цѣлей—пластинки въ широкой трубкѣ; при всѣхъ прочихъ условіяхъ для скораго полученія результатовъ потребуется примѣненіе дополнительнаго тока водорода.

3) Вліяніе формы и вмѣстимости сосуда для разложенія.

Свѣдѣнія относительно формы и вмѣстимости сосудовъ для разложенія въ снарядахъ Деберейнера, Блоксэма, Ольшевскаго и Вольфа указаны мною ранѣе при описаніи этихъ снарядовъ. По A. Classen'у [1]) осажденіе металловъ помощію тока можно производить въ сосудахъ стеклянныхъ или платиновыхъ (чашки, стаканы).

Для возстановленія мышьяковистаго водорода Драгендорфъ [2]) упоминаетъ объ U-образной трубкѣ, вмѣстимостію въ 30 грам. жидкости. Относительно зависимости результатовъ способа отъ

[1]) loc. cit. стр. 7—11; тоже по Mohr'у, loc. cit. стр. 30—31.
[2]) loc. cit. стр. 460.

формы и вмѣстимости сосуда для разложенія, я встрѣтилъ слѣдующія — скорѣе косвенныя—указанія: Блоксэмъ замѣтилъ, что при употребленіи колокола мышьяковыя зеркала получаются съ кольцами мышьяковистой кислоты; Ольшевскій, пользуясь трубкой меньшей вмѣстимости, получалъ зеркала въ болѣе короткое время и безъ сказанныхъ колецъ; очевидно, различіе въ формѣ зеркалъ въ данномъ случаѣ зависѣло не столько отъ формы сосуда собственно, сколько отъ количества находившагося въ нихъ воздуха, ибо оба автора при своихъ опытахъ не вытѣсняли его изъ прибора. Вольфъ къ выгодамъ способа и своего прибора относитъ возможность примѣненія малаго сосуда для разложенія. Мнѣнія авторовъ относительно величины Вульфовой склянки Маршева аппарата (отвѣчающей сосуду для разложенія) и вліяніе ея на результаты опытовъ изложены на стр. 29.

Вліяніе испытанныхъ мною трубокъ 2-хъ размѣровъ на результаты электролиза ясно изъ опытовъ, поставленныхъ для выясненія значенія формы электродовъ и сводится на болѣе раннее или позднее образованіе зеркалъ, благодаря большему или меньшему количеству выдѣляющагося при нихъ водорода; оно рѣзко при токѣ водорода, развиваемомъ электролитически и значительно сглаживается примѣненіемъ дополнительнаго тока его. Развитіе газовъ въ широкой трубкѣ вообще оживленнѣе, чѣмъ въ узкой; полное развитіе зеркалъ при широкой трубкѣ при пластинкахъ заканчивается въ 25 минутъ, а при узкой—черезъ 2$^1/_4$ часа; явленіе это не зависитъ отъ количества жидкости, ибо почти въ одинаковой степени имѣетъ мѣсто при малыхъ количествахъ ея въ широкой трубкѣ и при большихъ въ узкой и обратно; оно находится въ очевидной связи съ шириной столба жидкости, окружающей электроды; слѣд., на результаты способа не столько имѣетъ значеніе высота трубокъ, сколько ширина просвѣта ихъ; съ практической точки зрѣнія выгоднѣе пользоваться широкими трубками, дающими большее количество газовъ.

Для выясненія вліянія количества разлагаемой жидкости на развитіе газовъ, я измѣрялъ количество водорода, вливши въ

трубку для разложенія разведенной сѣрной кислоты въ однихъ случаяхъ на 1 сант. выше изгиба трубки, въ другихъ до $^1/_2$— высоты ея, въ третьихъ наполнивъ всю трубку до отхода газоотводныхъ; оказалось, что 1000 куб. сант. водорода развивалось:

	Въ широкой трубкѣ:			Въ узкой:		
	при пластинкахъ.	при толст. спирал.	при тонкихъ спирал.	при пластинкахъ.	при толст. спирал.	при тонкихъ спирал.
			въ теченіе:			
жидкости на 1 сантиметръ . .	50 м.	1 ч. 16 м.	4 ч. 20 м.	5 ч. 20 м.	1 ч. 40 м.	6 ч. 15 м.
жидкости до $^1/_2$ высоты трубки.	1 ч. 10 м.	1 ч. 25 м.	4 ч. 35 м.	6 ч.	2 ч. 30 м.	7 ч. 10 м.
жидкости полная трубка	1 ч. 30 м.	1 ч. 40 м.	5 ч.	6 ч. 30 м.	3 ч. 30 м.	8 ч. 20 м.

Такъ какъ увеличеніе количества разлагаемой жидкости ограничиваетъ развитіе газовъ, то для практическихъ цѣлей выгоднѣе было бы пользоваться меньшими количествами ея; однако, при условіяхъ оживленнаго развитія газовъ (6 элем., широкая, пластинки) въ такихъ случаяхъ можетъ наступать бурное развитіе газовъ, напоминающее кипѣніе жидкости, — съ перемѣшиваніемъ ихъ; пузырьки кислорода, попадая въ колѣно для водорода, обусловливаютъ появленіе зеркалъ съ бѣловатыми кольцами; для предъотвращенія такихъ осложненій приходится или примѣнять нѣсколько большія количества жидкости, или концы электродовъ ставить выше.

4) Вліяніе степени окисленія мышьяка (мышьяковистая кислота и мышьяковая).

По способу Марша могутъ быть разлагаемы кислоты мышьяковистая и мышьяковая и соли ихъ [1]; по Fr. Jul. Otto [2] ясность Маршевой пробы не мѣняется, если мышьяковистая кислота предварительно была превращена въ кислоту мышьяковую.

---

[1]) Траппъ, loc. cit. стр. 44.

[2]) loc. cit. стр. 179.

При открытіи мышьяка помощію гальваническаго тока степень окисленія мышьяка получаетъ уже большое значеніе; относительно мышьяковистой кислоты всѣ авторы согласны, что таковая дѣйствіемъ тока возстановляется легко; не такъ дѣло стоитъ относительно кислоты мышьяковой.

Готье-де-Клобри осаждалъ мышьякъ изъ экстракта, полученнаго при обработкѣ вещества царской водкой, слѣд.—изъ растворовъ мышьяковой кислоты.

По Duflos и Hirsch'у [1]) въ аппаратѣ Деберейнера мышьяковая кислота можетъ быть открываема путемъ возстановленія также, какъ и кислота мышьяковистая.

Roscoe и Schorlemmer [2]) говорятъ: мышьяковистый водородъ равно образуется, когда проводятъ гальваническій токъ черезъ растворы кислотъ мышьяковистой или мышьяковой.

Блоксэмъ [3]) доказалъ, что мышьяковая кислота въ приспособленномъ имъ аппаратѣ не образуетъ мышьковистаго водорода и посему рекомендовалъ предварительно возстановлять ее въ мышьяковистую помощію сѣрнистой кислоты или сѣроводорода.

Ольшевскій [4]) говоритъ: по способу Блоксэма открываются самые малые слѣды мышьяковистой кислоты; изъ растворовъ же мышьяковой, содержащихъ даже значительныя количества мышьяка, только послѣ продолжительнаго дѣйствія тока получаются слабыя зеркала, а отъ количествъ меньшихъ, или при меньшей продолжительности опытовъ, не получается и таковыхъ; тѣмъ не менѣе рекомендуемый Блоксэмомъ способъ возстановленія мышьяковой кислоты до мышьковистой помощію сѣрнистой авторъ находитъ непрактичнымъ на основаніяхъ, приведенныхъ мною выше на стр. 32-й. На стр. 206 своего сообщенія авторъ говоритъ: недостатки способа Блоксэма при открытіи мышьяковой кислоты мнѣ удалось устранить слѣдующимъ способомъ: я замѣтилъ, что

1) loc. cit. стр. 25.

2) loc. cit. стр. 454.

3) Zeitschrift für analyt. Chemie, 1862 г. т. I стр. 484.

4) Sprawoz d. akad. Krakow. 1877 г. стр. 204. реф. въ Archiv der Pharmacie, 1878 г. стр. 563.

растворы мышьяковой кислоты, въ аппаратѣ Блоксэма при электродахъ пластинкахъ не развивавшіе мышьяковистаго водорода, выдѣляли его быстро и обильно, если отрицательный полюсъ примѣнялся не въ формѣ пластинки, а въ формѣ тонкой платиновой проволоки; густота тока на отрицательномъ полюсѣ въ такомъ случаѣ служила причиною легкаго возстановленія мышьяковой кислоты до мышьяковистаго водорода". По этому способу автору удавалось въ короткое время съ полной увѣренностію открывать малыя количества мышьяковой кислоты, $^{1}|_{50}$ mill. ея давала ясное зеркало.

Вольфъ на стр. 611 говоритъ: „хотя Ольшевскій доказалъ, что (при указанныхъ условіяхъ) мышьяковая кислота можетъ быть возстановлена до мышьяковистаго водорода, однако я считаю за болѣе вѣрное—предварительно перевести ее въ мышьяковистую, благо это и не особенно затруднительно".

По Драгендорфу [1])—при открытіи мышьяка изъ растворовъ мышьяковой кислоты способъ Блоксэма не всегда даетъ совершенно точные результаты; а на стр. 461 авторъ говоритъ: для открытія мышьяка путемъ электролиза—мышьяковая кислота должна быть предварительно возстановлена въ мышьяковистую.

Для выясненія вопроса о вліяніи силы тока на результаты электролиза растворовъ мышьяковой кислоты, я подвергалъ опредѣленныя количества ея ($^{1}/_{4}$ mill.) дѣйствію токовъ разной силы отъ 2 до 8 элем., при прочихъ равныхъ условіяхъ (широкая, пластинки), опыты по 1 часу, результаты почти одинаковые: ничтожные бѣловатые налеты, нѣсколько яснѣе выраженные при токахъ свыше 5-ти элементовъ.

Для выясненія зависимости результатовъ электролиза отъ формы электродовъ, просвѣта трубокъ и разныхъ камбинацій ихъ, количества въ $^{1}/_{4}$ mill. мышьяковой кислоты подвергались дѣйствію тока отъ 6 элем. при слѣдующихъ условіяхъ: въ широкой трубкѣ:—при пластинкахъ, при толстыхъ спираляхъ, при тонкихъ

[1]) loc. cit. стр. 417.

спираляхъ и при + пластинкѣ и — тонкой спирали; равно въ узкой трубкѣ—при тѣхъ же условіяхъ; опыты по 1 часу; результаты всѣхъ 8 опытовъ почти одинаковы—ничтожные налеты, нѣсколько яснѣе выраженные при пластинкахъ въ широкой трубкѣ; оставшіяся жидкости, перенесенныя изъ широкой трубки въ узкую и обратно, а равно помѣщенныя въ туже трубку, но при другихъ электродахъ—давали тѣже почти отрицательные результаты.

Подвергая дѣйствію тока отъ 6 элементовъ, въ широкой трубкѣ, при пластинкахъ, при опытахъ по 1 часу,—различныя количества мышьяковой кислоты, я при малыхъ количествахъ ея—до $^1/_4$ mill.—получалъ совершенно отрицательные результаты, при количествахъ отъ $^1/_4$ до 1 mill.—ничтожные налеты, при количестваахъ бо́льшихъ—соотвѣтственно бо́льшіе, при 10 mill. получавшіе характеръ небольшихъ зеркалъ, но развивавшихся сравнительно поздно и медленно.

Для выясненія вліянія продолжительности опытовъ на результаты электролиза я подвергалъ дѣйствію тока отъ 6 элем., въ широкой трубкѣ, при пластинкахъ, 5 mill. мышьяковой кислоты, черезъ опредѣленные промежутки времени накаливая помощію добавочной грѣлки новыя мѣста возстановительной трубки, при чемъ оказалось:

Отъ 1	мин.	до 20	мин.	результ. отриц.	отъ 140	м.	до 190	м.	резул. отриц.
„ 20	„	„ 35	„	налетъ	„ 190	„	„ 205	„	налетъ
„ 35	„	„ 75	„	результ. отриц.	„ 205	„	„ 245	„	резул. отриц.
„ 75	„	„ 90	„	налетъ	„ 245	„	„ 260	„	налетъ
„ 90	„	„ 125	„	результ. отриц.	„ 260	„	„ 305	„	резул. отриц.
„ 125	„	„ 140	„	налетъ	„ 305	„	„ 320	„	налетъ

отъ 320 мин. до 360 мин. результатъ отрицательный.

Итакъ, въ теченіи 6 часоваге опыта получено 6 налетовъ, развивавшихся повидимому періодически. Повторивъ тотъ же опытъ при другихъ камбинаціяхъ электродовъ и трубокъ, я получилъ подобные же результаты, но менѣе ясные: налеты получались меньшей величины и черезъ болѣе долгіе промежутки времени.

Каждая изъ жидкостей, оставшихся отъ электролиза, помѣщенная въ аппаратъ Марша, въ теченіи $^1/_2$—1 часа давала ясныя мышьяковыя отложенія, соотвѣтственно взятому количеству мышьяковой кислоты. Каждая изъ жидкостей, давшихъ отрицательный результатъ при электролизѣ, обработанная сѣрнистой кислотой съ послѣдовательнымъ удаленіемъ избытка послѣдней, и помѣщенная вновь въ тѣже условія электролиза, въ теченіи $^1/_2$—1 часа давала ясныя мышьяковыя отложенія, соотвѣтственно количеству возстановившейся мышьяковистой кислоты.

На основаніи полученныхъ результатовъ слѣдуетъ заключить: 1) мышьяковая кислота путемъ электролиза — при описанныхъ условіяхъ, въ малыхъ количествахъ (до $^1/_4$ mill.)—не открывается; при количествахъ бо̀льшихъ открывается, но медленно и при томъ трудно; 2) сила тока—до 8 элем., продолжительность опыта до 6 часовъ, просвѣтъ трубокъ, форма электродовъ въ данномъ случаѣ остаются безъ существеннаго вліянія, хотя бо̀льшая сила тока, пластинки въ широкой трубкѣ и бо̀льшая продолжительность опыта, при большихъ количествахъ мышьяка служатъ условіями, болѣе благопріятными для полученія хотя бы и ничтожныхъ результатовъ; 3) тѣже результаты получились и при комбинаціи пластинки съ тонкой спиралью въ U-образныхъ трубкахъ; слѣд., и бо̀льшая густота тока при описанныхъ условіяхъ (безъ раздѣляющей перегородки)—остается безъ всякаго вліянія; наоборотъ, пластинки въ широкой трубкѣ, слѣд. при наименьшей густотѣ его—являются условіемъ, нѣсколько болѣе благопріятнымъ.

Въ итогѣ остается несомнѣннымъ достойный вниманія фактъ: мышьяковая кислота, легко возстановляемая въ аппаратѣ по способу Марша, путемъ электролиза—при описанныхъ условіяхъ—почти не открывается.

Мнѣнія авторовъ по этому поводу различны:

Ольшевскій на стр. 208 своего сообщенія говоритъ; „водородъ in statu nascendi, развиваемый при дѣйствіи сѣрной кислоты на цинкъ, легко переводитъ мышьяковую кислоту въ мышья-

ковистый водородъ даже въ присутствіи соляной, тогда какъ водородъ тоже in statu nascendi, но получающійся при разложеніи воды помощію гальваническаго тока, не имѣетъ этой способности". Выходитъ какъ будто, что послѣдній является съ нѣсколько ослабленными свойствами, хотя—замѣчу—незначительныхъ количествъ того же водорода, развиваемаго токомъ отъ 2 элементовъ, оказывается достаточнымъ для возстановленія мышьяковистой кислоты.

Блоксэмъ [1]) объяснялъ, что образованіе или необразованіе мышьяковистаго водорода изъ мышьяковой кислоты зависитъ отъ отсутствія или присутствія соляной, всегда имѣющейся на лицо при отыскиваніи мышьяка въ органическихъ смѣсяхъ; однако даже и при отсутствіи ея, мышьяковая кислота возстановляется не такъ скоро, какъ мышьяковистая. Ясно, что причину отрицательныхъ результатовъ электролиза авторъ видѣлъ въ особыхъ свойствахъ мышьяковой кислоты; хотя

По Драгендорфу [2]) мышьяковая кислота и ея соли раздѣляютъ съ мышьяковистой способность легко возстанавляться въ металлъ.

По Менделѣеву [3]) кислородныя соединенія мышьяка при дѣйствіи водорода in statu nascendi возстановляются весьма легко.

По Husemann'у [4]) мышьяковистый водородъ образуется всегда, когда мышьякъ или его кислородныя соединенія приходятъ въ соприкосновеніе съ водородомъ въ моментъ его выдѣленія, за исключеніемъ случаевъ. . . [5]).

По Schmidt'у [6]) къ водороду in statu nascendi мышьяковая кислота относится также, какъ и мышьяковистая:

а Flückiger [7]) говоритъ: едва ли и можно ожидать, чтобы

Zeitschrift für analyt. Chemie, 1862 г. стр. 484.

[2]) loc. cit. стр. 471.

[3]) Основы химіи, изд. 4-ое, 1882 г. СПБ., ч. II, стр. 848.

[4]) Handbuch der Toxicologie, 1862 г., стр. 835.

[5]) неимѣющихъ прямаго отношенія къ разбираемому вопросу (присутствіе H_2S, окисловъ N и Cl, свободнаго Cl).

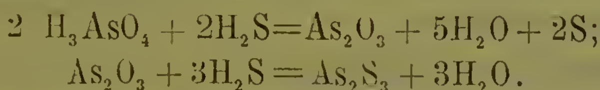
[6]) Lehrbuch der Pharm. Chemie, 1879 г. 1 Bd. стр. 281.

[7]) Archiv der Pharmacie, 1889 г. стр. 16.

мышьяковая кислота менѣе легко подвергалась дѣйствію водорода, чѣмъ мышьяковистая.

Слѣдовательно, вопросъ о причинахъ болѣе медленнаго возстановленія мышьяковой кислоты подъ вліяніемъ электрическаго тока остается пока открытымъ.

Между прочимъ въ литературѣ есть данныя, говорящія повидимому въ пользу мнѣнія Блоксэма; мышьяковая кислота, сравнительно съ мышьяковистой, дѣйствительно обладаетъ нѣкоторыми своеобразными свойствами; Драгендорфъ [1]) говоритъ: мышьяковистая кислота легко и быстро осаждается сѣроводородомъ въ видѣ трехсѣрнистаго мышьяка, тогда какъ мышьяковая съ трудомъ превращается въ соотвѣтственное сѣрнистое соединеніе; по Remigius Fresenius'y [2]) сѣроводородъ, при дѣйствіи на кислые растворы мышьяковой кислоты, на холоду, сначала производитъ возстановленіе ея до мышьяковистой и уже изъ послѣдней осаждаетъ трехсѣрнистый мышьякъ; а Schmidt [3]) поясняетъ это формулой:



$$2\ H_3AsO_4 + 2H_2S = As_2O_3 + 5H_2O + 2S;$$
$$As_2O_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 3H_2O.$$

Возможно полагать, что мышьяковая кислота, трудно возстановляемая сѣроводородомъ, при нѣкоторыхъ условіяхъ можетъ также относиться и къ другому возстановителю — къ водороду; на это есть и прямыя указанія: такъ Reichardt [4]) доказалъ, что мышьяковая кислота изъ щелочныхъ растворовъ водородомъ in statu nascendi не возстановляется до мышьяковистаго водорода, а если и образуетъ его, то только тогда, когда возстано-

---

[1]) loc. cit. стр. 441 и 424.

[2]) Anleit. zur qualit. chem. Analyse, изд. 1885 г. стр. 216.

[3]) loc. cit. стр. 281—282: условія образованія трехъ и пятисѣрнистыхъ соединеній мышьяка изъ растворовъ мышьяковой кислоты подъ вліяніемъ сѣроводорода указываются Brauner'омъ и Tomicek'омъ: Die Einwirkung vom Schwefel wasserstoff aüf Arsensäure, Pharmaceut. Zeitschrift. 1888 г. №10, стр. 152—163.

[4]) Flückiger, Archiv der Pharmacie. 1889 г. стр. 16.

вится въ мышьковистую, что наступаетъ лишь медленно; наоборотъ, возстановленіе совершается быстро, если мышьякъ находился въ формѣ мышьяковистой кислоты.

А Одлингъ [1]) говоритъ, что и при пробѣ по Рейншу и по Маршу мышьяковая кислота даетъ менѣе удовлетворительные результаты, чѣмъ мышьяковистая, и поэтому совѣтуетъ предварительно возстановлять ее.

5) Вліяніе степени кислотности разлагаемой жидкости.

Большинство авторовъ согласны въ томъ, что для открытія мышьяка по способу Марша, а равно по способу Блоксэма, мышьяковистый водородъ долженъ быть развиваемъ изъ растворовъ кислыхъ, подкисленныхъ сѣрной кислотой; относительно степени кислотности мнѣнія авторовъ различны:

Маршъ [2]) къ испытуемой жидкости прибавлялъ $^1/_8$ долю крѣпкой сѣрной кислоты.

Нелюбинъ [3]) отъ $^1/_8$ до $^1|_6$.

Лейнардъ [4]) въ Вульфову склянку Маршева аппарата помѣщалъ цинкъ, наливалъ до $^1|_2$ воды и затѣмъ прибавлялъ сѣрной кислоты порціями.

Husemann [5]) упоминаетъ о достаточно разведенной кислотѣ.

По Берцеліусу [6])—крѣпкая сѣрная кислота, разведенная 6 частями воды; тоже по Hagev'у [7]).

По Траппу [8]) чистая сѣрная кислота, предварительно разбавленная 3 частями чистой воды, тоже по Schmidt'у [9]), Fr.

---

[1]) loc. cit. стр. 378—379.

[2]) Нелюбинъ, loc. cit. стр. 154.

[3]) ibid. стр. 161.

[4]) loc. cit. стр. 32—33.

[5]) loc. cit. стр. 836.

[6]) Нелюбинъ, loc. cit. стр. 143.

[7]) Untersuchungen, loc. cit. стр. 631.

[8]) loc. cit. стр. 45.

[9]) loc. cit, стр. 289.

Jul. Otto [1]), R. Fresenius'у [2]). Roscoe и Schorlemmer'у [3]), Рабюто [4]).

Драгендорфъ [5]) для аппарата Марша рекомендуетъ разведенную и уже вполнѣ охладившуюся сѣрную кислоту 1 на 8, а для опредѣленія мышьяка путемъ электролиза упоминаетъ о разведенной кислотѣ, не обозначивъ степени ея разведенія.

Блоксэмъ [6]) для послѣдней цѣли испытуемую жидкость подкислялъ сѣрной кислотой nach starkem Ansäuern.

Ольшевскій степени кислотности не опредѣляетъ.

Вольфъ [7]) рекомедуетъ брать для тойже цѣли разведенную кислоту 1 на 5 по вѣсу.

Для выясненія вліянія степени кислотности разлагаемой жидкости на результаты способа я подвергалъ дѣйствію тока отъ 6 элементовъ, въ широкой трубкѣ, при пластинкахъ, безъ добавочнаго тока водорода, опредѣленныя количества мышьяковистой кислоты ($^1/_4$ mill. ея) при всѣхъ прочихъ равныхъ условіяхъ, измѣняя лишь степень кислотности разлагаемой жидкости; результаты слѣдующіе:

Разведеніе сѣрной кислоты водою по объему:	Продолжительность опытовъ: ½ часа. зеркала:	1 часъ. зеркала:	2 часа. зеркала:	3 часа. зеркала:
1 часть на 2 (уд. в. 1,345)	полное	полное	полное	полное
1 „ „ 5 („ 1,170)	полное	полное	полное	полное
1 „ „ 7 („ 1,125)	полное	полное	полное	полное
1 „ „ 10 („ 1,095)	меньшее	полное	полное	полное
1 „ „ 15 („ 1,070)	небольшое	меньшее	полное	полное
1 „ „ 20 („ 1,060)	налетъ бол.	небольшое	меньшее	полное.

Тѣже опыты повторены съ полученіемъ раздѣльныхъ зеркалъ, оказалось:

---

1) loc. cit. стр. 169.
2) Anleit. zur qualit. chem. Anal., 1885 г., стр. 210.
3) Lehrbuch der Chemie, 1885 г, 173 d, стр. 471.
4) Руководство къ Токсикологіи подъ ред. Пеликана, 1879 г., стр. 164.
5) loc. cit. стр. 449 и 461.
6) Husemann, loc. cit. стр. 840.
7) loc. cit. стр. 611—612.

при разведенiи сѣрной кислоты.		начало образованiя зеркалъ через		конецъ образованiя зеркалъ через		продолжительность образован. зеркалъ	
	1 на 2		3 м.		23 м.		20 м.
—	1 „ 5	—	4 „	—	25 „	—	21 „
—	1 „ 7		5 „	—	30 „	—	25 „
—	1 „ 10	—	6 „	—	45 „	—	39 „
—	1 „ 15	—	14 „	—	75 „	—	61 „
—	1 „ 20	—	26 „	—	2 ч. 20 м.	—	1 ч. 54 м.

Тѣже опыты при дополнитеeьномъ токѣ водорода, оказалось:

При разведенiи сѣрной кислоты:		начало образованiя зеркалъ через		конецъ образованiя зеркалъ через		продолжительность образованiя зеркалъ	
	1 на 2		3 м.		23 м.		20 м.
—	1 „ 5	—	3 „	—	23 „	—	20 „
—	1 „ 7	—	3½ „	—	24 „	—	20½ „
—	1 „ 10	—	4 „	—	30 „	—	26 „
—	1 „ 15	—	5 „	—	35 „	—	30 „
—	1 „ 20	—	6 „	—	44 „	—	38 „

Если полученные результаты сравнить съ таковыми же при испытанiи токовъ разной силы, окажется, что слабыя степени подкисленiя разлагаемой жидкости при одной и той же силѣ тока оказываютъ тоже влiянiе, какъ и уменьшонное число элементовъ; такъ, при разведенiи сѣрной кислоты 1 на 7 (при 6 элементахъ) развитiе зеркалъ идетъ также, какъ при 5 элементахъ (въ случаѣ разведенiя 1 на 5); при 1 на 10, какъ при 4 элем.; при 1 на 15, какъ при 3 элем.; при 1 на 20, какъ при 2 элем.; при чемъ какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ примѣненiе дополнительнаго тока водорода сопровождается болѣе скорымъ образованiемъ зеркалъ. Очевидно, что причина наблюдаемыхъ явленiй въ обоихъ случаяхъ одинакова и сводится лишь къ болѣе или менѣе скорому теченiю мышьяковистаго водорода, благодаря ускоренному или замедленному выдѣленiю газовъ вообще; и дѣйствительно, измѣренiе количества выдѣляющагося водорода показало, что таковое падаетъ пропорцiонально умень-

шенію степени кислотности жидкости: 1000 куб. сант. водорода выдѣлялось:

при разведеніи	сѣрной	кислоты		1	на	2	въ	теченіи	52 м.
„	„	„	„	1	„	5	„	„	55 „
„	„	„	„	1	„	7	„	„	1 час. 15 „
„	„	„	„	1	„	10	„	„	1 „ 35 „
„	„	„	„	1	„	15	„	„	2 „ 20 „
„	„	„	„	1	„	20	„	„	5 „ 30 „

Большое вліяніе степени кислотности разлагаемой жидкости на количество выдѣляющагося водорода можетъ быть объяснено тѣмъ, что сѣрная кислота дѣйствуетъ не только какъ проводникъ тока, но и какъ соль, подъ вліяніемъ его разлагающаяся и тѣмъ повышающая количество развивающихся газовъ [1]).

Изъ вышеизложеннаго слѣдуетъ, что выгоднѣе пользоваться высшими степенями подкисленія разлагаемой жидкости и что для практическихъ цѣлей является достаточнымъ подкисленіе 1 на 5; при болѣе слабыхъ степеняхъ подкисленія для скораго полученія результатовъ требуется примѣненіе дополнительнаго тока водорода.

6) Вліяніе быстроты введенія испытуемой жидкости въ сосудъ для разложенія.

Мнѣнія Траппа, Mohr'a, Otto, Hager'a и Fresenius'a по этому поводу относительно Маршева аппарата приведены мною ранѣе на стр. 29 и 30; сказанными авторами, а равно большинствомъ другихъ [2]), рекомендуется вливать испытуемую жидкость небольшими порціями, мало по малу. Относительно причины невыгодъ быстраго введенія жидкости мнѣнія различны: Fr. Jul.

---

[1]) Die Schwefesäure zersetzt sich wie ein Salz, welches als SO_3, HO betrachtet werden kann. Ozann: Ueber Electrolyse; Verhandl. der Würzburg. physicl. med. Gesellschaft, 1859 г. стр. 4.

[2]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 451; Schmidt, loc. cit., стр. 292; Готье-де-Клобри, loc. cit. стр. 1062.

Otto сводитъ дѣло на уменьшеніе выдѣляющагося мышьяковистаго водорода; Траппъ наоборотъ объясняетъ потерею части мышьяковистаго водорода по причинѣ усиленнаго притока большихъ количествъ его; того же мнѣнія придерживается и Sonnenschein-Classen [1]); a Fsesenius—видитъ невыгоду въ возможности непріятныхъ осложненій опыта.

Относительно способовъ введенія испытуемой жидкости, примѣнявшихся авторами при электролизѣ разстоворовъ мышьяка, добытыя свѣдешія кратки: при способѣ Fischer'a испытуемая жидкость по видимому раньше опыта наливалась въ трубку для разложенія до $^3|_4$ ея высоты; равно Блоксэмъ вводилъ испытуемую жидкость разомъ по видимому до начала опыта; въ приборѣ Ольшевскаго нѣтъ приспособленій для вливанія жидкости по частямъ, а на стр. 207 авторъ говоритъ: „я наливалъ въ приборъ столько испытуемой жидкости, чтобы она наполнила первое шарообразное расширеніе и погружалъ его въ сосудъ съ разбавленной сѣрной кислотой"; слѣд.—испытуемая жидкость вливалась до опыта разомъ. Вольфъ вводитъ ее въ трубку для разложенія раздѣльными порціями и при томъ по каплямъ.

Выясненіе вопроса о вліяніи способа введенія испытуемой жидкости при опредѣленіи мышьяка путемъ электролиза казалось мнѣ интереснымъ потому, что мнѣнія авторовъ примѣнительно къ этому способу—какъ указано-противуположны, при чемъ объясненія мнѣній не дано; мнѣнія авторовъ примѣнительно къ способу Марша всѣ одинаковы, но объясненія ихъ различны; если вѣрно наблюденіе Otto, что при быстромъ вливаніи испытуемой жидкости въ Маршевъ аппаратъ—уменьшается количество газообразнаго мышьяковистаго водорода (благодаря осажденію бо̀льшей части мышьяка на цинкѣ?), то осложненіе это не должно бы въ той же степени имѣть мѣста при электролизѣ—въ виду незначительности осадковъ вообще; если невыгода сводится къ объясненію, указываемому Траппомъ,—обильному притоку мышья-

---

[1]) Handbuch der gerichtlichen Chemie, 2 Aufl. 1881 г. стр. 128.

ковистаго водорода и улетучиванію части его неразлагающейся, то обстоятельство это въ тойже мѣрѣ можетъ быть и при электролизѣ; и наконецъ, если вся суть заключается въ томъ, что— по объясненію Fresenius'a—большія порціи мышьяка вызываютъ болѣе бурное развитіе водорода, то обстоятельство это не должно имѣть мѣста при электролизѣ, ибо развитіе газовъ находится лишь въ небольшой зависимости отъ количества вводимой жидкости и при томъ въ обратную сторону (подробнѣе на стр. 67).

Для выясненія вопроса, имѣетъ ли мѣсто при электролизѣ—при быстромъ введеніи жидкости-уменьшеніе развитія газообразнаго мышьяковистаго водорода и увеличеніе образованія осадковъ, мною сдѣланы слѣдующіе опыты: 20 mill. мышьяковистой кислоты, токъ отъ 6 элем., широкая, пластинки, опыты по 2 часа; жидкость въ одномъ случаѣ введена разомъ въ началѣ опыта, въ другомъ вливалась по каплямъ въ теченіе часа; выдѣлявшійся мышьяковистый водородъ проводился въ титрованный растворъ азотнокислаго серебра, и по измѣнившейся крѣпости послѣдняго высчитывалось количество мышьяковистой кислоты, пошедшей на образованіе его; отрицательные электроды по окончаніи опытовъ обмывались спиртомъ, высушивались, взвѣшивались, затѣмъ прокаливались, очищались и взвѣшивались снова; разницей въ вѣсѣ опредѣлялось количество осаждавшагося на нихъ мышьяка; осадки на днѣ трубки собирались на фильтры и опредѣлялись по вѣсу.

Результаты слѣдующіе:

	a) при быстромъ введеніи жидкости:	b) при вливаніи ея по каплямъ;
пошло на развитіе газообразнаго мышьяковистаго водорода. .	10,89 mill. As_2O_3	12,70 mill. As_2O_3
вѣсъ осадка на — электродѣ	0,0005 grm.	0,0004 grm.
вѣсъ осадка на днѣ трубки	0,0012 „	0,0008 „

Чтобы получить понятіе о ходѣ образованія мышьяковыхъ зеркалъ въ томъ и другомъ случаѣ—я подвергалъ дѣйствію тока отъ 6 элем., въ широкой, при пластинкахъ—растворы, содержавшіе по $^1/_4$ mill. мышьяковистой кислоты; опыты по 1 часу. въ одномъ случаѣ жидкость вводилась разомъ въ началѣ опыта, въ другомъ—по каплямъ въ теченіи $^1/_2$ часа, раздѣльныя зеркала получались помощію переносныхъ грѣлокъ; результаты слѣдующіе:

a) при вливаніи жидкости разомъ:

начало зеркала черезъ 3 минуты;

отъ	3	мин.	до	8	мин.	зеркало больное
„	8	„	„	13	„	„ небольшое
„	13	„	„	18	„	налетъ большой
„	18	„	„	23	„	„ малый
„	23	„	„	38	„	результатъ отрицательный;

b) при вливаніи по каплямъ:

начало зеркала черезъ 8—10 минутъ:

отъ	10	мин.	до	20	мин.	зеркала небольшія.
„	20	„	„	30	„	
„	30	„	„	40	„	
„	40	„	„	50	„	налетъ небольшой
„	50	„	„	65	„	результатъ отрицательный.

Для выясненія вопроса, не имѣетъ ли мѣста при быстромъ введеніи жидкости — улетучиваніе неразложившагося мышьяковистаго водорода (по причинѣ большаго содержанія, или болѣе быстраго тока его)—сдѣланы слѣдующіе опыты: 6 элементовъ, широкая, пластинки, жидкость вливалась разомъ, возстановительная трубка съ тремя суженіями, передъ каждымъ по одной грѣлкѣ, дополнительный токъ водорода, опыты по часу:

1) As_2O_3—$^1/_4$ mill., за первой грѣлкой, ближайшей къ прибору—полное зеркало, образовавшееся въ теченіи 15—20 минутъ, за второй и третьей —результаты отрицательные.

2) As_2O_3—2 mill.,—при прочихъ тѣхъ же условіяхъ; за первой грѣлкой—большое зеркало, образовавшееся въ теченіи 30—40 минутъ, за второй—небольшое, образовавшееся въ теченіи 7—10 минутъ, за третьей—результатъ отрицательный.

3) As_2O_3—$^1/_4$ mill. въ узкой трубкѣ, при пластинкахъ, безъ дополнительнаго тока водорода (условія для медленнаго развитія и выдѣленія газовъ); начало зеркала черезъ 30 минутъ; черезъ 45 минутъ пущенъ дополнительный токъ водорода, въ теченіе 2—3 минутъ образовались: за первой грѣлкой — зеркало большое, за второй—небольшое, за третьей—результатъ отрицательный.

4) As_2O_3—2 mill.,—при тѣхъ же условіяхъ; черезъ 45 минутъ при дополнительномъ токѣ водорода одновременно образовались: за первой грѣлкой—зеркало большое, за второй—меньшее, за третьей—небольшое.

На основаніи результатовъ указанныхъ опытовъ слѣдуетъ заключить: 1) быстрое введеніе раствора мышьяка въ трубку для разложенія уменьшаетъ количество газообразнаго мышьяковистаго водорода и увеличиваетъ образованіе осадковъ на — электродѣ и на днѣ трубки [1]); 2) быстрое введеніе сопровождается болѣе скорымъ появленіемъ и образованіемъ мышьяковыхъ зеркалъ, очевидно, благодаря болѣе обильному притоку въ возстановительную трубку мышьяковистаго водорода; 3) при большихъ количествахъ мышьяковистаго водорода, а равно при ускоренномъ токѣ его—можетъ имѣть мѣсто улетучиваніе неразложившейся части его.

Ясно, что при практическомъ примѣненіи способа—для полученія точныхъ результатовъ—слѣдуетъ вводить испытуемую жидкость раздѣльными малыми порціями.

---

[1]) Hager—(относительно способа Марша) говоритъ: въ случаѣ присутствія большихъ количествъ мышьяка „бо́льшая" часть его выдѣляется въ формѣ твердаго мышьяковистаго водорода. Untersuchungen, 1885 г. 1 Bd. стр. 633.

7) Вліяніе температуры жидкости въ трубкѣ для разложенія.

Повышеніе температуры жидкости въ трубкѣ для разложенія подъ вліяніемъ тока бываетъ выражено неодинаково, въ зависимости отъ взятыхъ условій; при нѣкоторыхъ изъ нихъ оно выражается слабо, при другихъ достигаетъ значительной степени; относительно вліянія повышенія температуры жидкости на результаты открытія мышьяка путемъ электролиза литературныя данныя кратки:

Ольшевскій [1]) для выясненія вопроса, не вліяетъ ли возвышенная температура жидкости, сильно разогрѣтой дѣйствіемъ тока, на количество выдѣляющагося мышьяковистаго водорода, ставилъ контрольные опыты, охлаждая посуду помощію льда,— но получалъ всегда одни и тѣ же результаты.

Вольфъ [2]) говоритъ: подъ вліяніемъ дѣйствія тока происходитъ значительное разогрѣваніе жидкости; чтобы не получать газа слишкомъ насыщеннаго влагою—вполнѣ цѣлесообразно предотвращать таковое погруженіемъ трубки для разложенія въ сосудъ съ холодною водою.

Для выясненія этого вопроса я подвергалъ дѣйствію тока отъ 6 элементовъ, безъ дополнительнаго тока водорода, въ широкой трубкѣ, при пластинкахъ—растворы мышьяковистой кислоты по $^1/_4$ mill., при всѣхъ прочихъ равныхъ условіяхъ, но съ слѣдующей разницей: въ одномъ случаѣ трубка для разложенія погружалась въ сосудъ съ холодной водой, при чемъ температура жидкости въ трубкѣ поддерживалась въ теченіи опыта около 10°C.; въ другомъ трубка оставалась безъ охлажденія, при чемъ температура жидкости въ ней достигала до 80°C; развитіе зеркалъ шло слѣдующимъ образомъ:

---

[1]) loc. cit. стр. 203.
[2]) loc. cit. стр. 612.

a) трубка неохлажденная:

начало зеркала через 4 мин.;

отъ	4	мин.	до	9	мин.	зеркало большое
„	9	„	„	14	„	„ меньшее
„	14	„	„	19	„	налетъ большой
„	19	„	„	24	„	„ малый
„	24	„	„	40	„	результ. отрицательный;

b) трубка охлажденная:

начало зеркала черезъ 8—10 мин.;

отъ	9	мин.	до	20	мин.	зеркало большое
„	20	„	„	30	„	„ меньшее
„	30	„	„	40	„	налетъ большой
„	40	„	„	50	„	„ малый
„	50	„	„	75	„	результатъ отрицательный.

Повторивъ тѣже опыты, но съ дополнительнымъ токомъ водорода, я получилъ

въ первомъ случаѣ:

начало образованія	зеркалъ	черезъ		3	мин.
конецъ	„	„	„	23	„
продолжительность	„			20	„

во второмъ:

начало образованія	зеркалъ	черезъ		4	мин.
конецъ	„	„	„	30	„
продолжительность	„			16	„

Если полученные результаты сравнить съ таковыми же, полученными при испытаніи токовъ разной силы, окажется, что пониженіе температуры жидкости имѣетъ тоже вліяніе, какъ и уменьшенное число элементовъ; такъ въ послѣднемъ примѣрѣ пониженіе ея до 10°C обусловило такой ходъ образованія зеркалъ, какой наблюдался (при непониженной температурѣ) при 4 элементахъ; дополнительный токъ водорода и въ данномъ случаѣ сгладилъ указанную разницу; очевидно, причиною болѣе

поздняго образованія зеркалъ служило замедленное теченіе газовъ; и дѣйствительно, измѣреніе количества выдѣлявшагося водорода при первыхъ двухъ опытахъ показало, что 1000 куб. сант. его выдѣлялось при трубкѣ неохлажденной—въ теченіе 55 минутъ, при охлажденной—въ теченіе 1 часа 50 мин.

Слѣдовательно: 1) искусственное пониженіе температуры разлагаемой жидкости замедляетъ образованіе зеркалъ, увеличиваетъ продолжительность опыта или обусловливаетъ необходимость примѣненія дополнительнаго тока водорода; 2) повышенная температура жидкости является условіемъ, благопріятнымъ для скораго образованія зеркалъ; но, съ другой стороны, при условіяхъ наибольшаго разогрѣванія жидкости (малыя количества ея, токъ отъ 6 элем., широкая, пластинки) имѣли мѣсто и слѣдующія явленія, носящія характеръ осложненій: сравнительно скорое расплываніе въ высушивающей трубкѣ кусочковъ ѣдкаго кали съ отложеніемъ въ возстановительной трубкѣ мельчайшихъ водяныхъ капелекъ, а при малыхъ количествахъ жидкости—бурное развитіе газовъ, напоминающее кипѣніе ея, съ перемѣшиваніемъ газовъ въ изгибѣ U-образной трубки.

8) Вліяніе количества мышьяка, находящагося въ испытуемой жидкости.

При открытіи мышьяка по способу Марша количество имѣющагося мышьяка оказываетъ вліяніе на характеръ мышьяковыхъ отложеній, на время появленія и полнаго образованія ихъ и слѣд. на продолжительность опыта, нужную для выдѣленія всего мышьяка.

По Fr. J. Otto [1]) при очень малыхъ количествахъ мышьяка въ возстановительной трубкѣ получаются лишь буроватые налеты. при количествахъ большихъ образуются зеркала.

По Нелюбину [2]) количество мышьяка обусловливаетъ цвѣтъ

[1]) loc. cit. стр. 178.
[2]) loc. cit. стр. 167.

мышьяковыхъ отложеній; при малыхъ количествахъ его—они бываютъ желтоваты, при большихъ—чернаго, темно-бураго, или стальнаго цвѣта, иногда зеркальнаго блеска.

Относительно времени образованія зеркалъ Драгендорфъ [1]) говоритъ: смотря по бо́льшему или меньшему содержанію мышьяка налетъ его появляется быстрѣе или медленнѣе.

По Duflos и Hirsch'у [4]) при малыхъ количествахъ мышьяка незначительные налеты могутъ образоваться черезъ 10 минутъ.

По Fleck'у [2]) при большихъ количествахъ его—зеркала появляются въ теченіи первыхъ 10 минутъ.

По Schmidt'у [4]) при не очень малыхъ количествахъ мышьяка черезъ нѣкоторое время образуется налетъ, постепенно переходящій въ зеркало.

По Husemann'у [5]) при большихъ количествахъ мышьяка образованіе зеркалъ начинается уже по истеченіи нѣсколькихъ минутъ, часто почти моментально.

По Otto [6]) если количество мышьяка не незначительно, то уже черезъ нѣсколько минутъ образуется бурый налетъ, а затѣмъ скоро появляется болѣе или менѣе ясное зеркало.

Относительно продолжительности опытовъ Траппъ [7]) говоритъ: операція полученія пятенъ и зеркалъ продолжается болѣе или менѣе долгое время, смотря по количеству мышьяка въ данномъ случаѣ; при значительныхъ количествахъ его—пятна получаются довольно скоро и большаго размѣра, при малыхъ—необходимо продолжать накаливаніе возстановительной трубки нѣсколько часовъ

---

[1]) loc. cit. 447.
[2]) loc. cit., стр. 13.
[3]) Archiv der Pharmacie, 1883 г., стр. 208.
[4]) loc. cit. стр. 289.
[5]) loc. cit. стр. 837.
[6]) loc. cit. стр. 172.
[7]) loc. cit. стр. 46 и 47.

сряду, чтобы получить ясное пятно; тоже у Otto [1]) и у Hnsemann'a [2]).

Примѣнительно къ электролитическому способу мнѣнія авторовъ относительно этого кратки:

Ольшевскій [3]) при электролизѣ растворовъ мышьяковой кислоты въ аппаратѣ Блоксэма получалъ слабыя зеркала лишь послѣ продолжительнаго дѣйствія тока; при пользованіи своимъ приборомъ изъ растворовъ мышьковистой кислоты получалъ зеркала въ болѣе короткое время, чѣмъ Блоксэмъ [4]), а въ снарядѣ съ тонкою проволокою онъ отъ растворовъ мышьковой кислоты различной канцентраціи получалъ въ короткое время ясныя зеркала.

По Вольфу [5]), смотря по количеству мышьяка, отложеніе его въ формѣ зеркалъ начинается или тотчасъ же, или при минимальныхъ количествахъ его—по истеченіи 10 минутъ.

Для выясненія вліянія количества имѣющагося мышьяка на время появленія мышьяковыхъ отложеній, періодъ образованія ихъ и слѣд. на продолжительность опыта, нужную для выдѣленія всего мышьяка, я подвергалъ дѣйствію тока отъ 6 элементовъ, безъ дополнительнаго тока водорода, въ узкой трубкѣ, при толстыхъ спираляхъ, при всѣхъ прочихъ равныхъ условіяхъ,—различныя количества мышьяковистой кислоты; отмѣтивъ время появленія перваго несомнѣннаго налета, каждый опытъ продолжалъ далѣе, и считалъ его законченнымъ лишь въ томъ случаѣ, если при нагрѣваніи тойже возстановительной трубки въ другомъ мѣстѣ—ближайшемъ къ прибору—дополнительной грѣлкой въ теченіе 1/2 часа не получалось и налета; результаты слѣдующіе: первые несомнѣные признаки палета появились:

---

1) loc. cit. стр. 174.
2) loc. cit. стр. 837.
3) loc. cit. стр. 204, 202 и 208.
4) указанія послѣдняго по этому поводу остались мнѣ неизвѣстными.
5) loc. cit. стр. 612.

При	1/100	mill. черезъ	20—25	м.	При	1/8	mill. черезъ	8—9	м.
"	1/80	" "	20—25	"	"	1/6	" "	7—9	"
"	1/70	" "	20—23	"	"	1/4	" "	6—8	"
"	1/60	" "	18—20	"	"	1/2	" "	5—6	"
"	1/50	" "	16—18	"	"	3/4	" "	5	"
"	1/40	" "	14—16	"	"	1	" "	4	"
"	1/30	" "	14—15	"	"	1½	" "	3—4	"
"	1/25	" "	13—15	"	"	2	" "	} 3	"
"	1/20	" "	12—14	"	"	5	" "		
"	1/15	" "	12—13	"	"	10	" "		
"	1/10	" "	8—10	"	"	20	" "		

Чтобы признать опыты закончеными—по вышеуказанному признаку—пришлось продолжить ихъ:

При количествахъ	отъ	1/100	до	1/10	mill.	не болѣе 1	часа.
" "	"	1/8	"	1/4	"	" около 1	"
" "	при	1/2			"	1½	"
" "	"	3/4	"	1	"	2	"
" "	"	1½	"	2	"	2½	"
" "	"			5	"	болѣе 4	часовъ.

Для выясненія характера образованія зеркалъ въ зависимости отъ количествъ имѣющагося мышьяка, укажу подробности двухъ опытовъ изъ ряда только что упомянутыхъ:

¼ mill.—налетъ черезъ 7 мин.;

отъ	7 м.	до	17 м.	зеркало большое.
"	17 "	"	27 "	" меньшее
"	27 "	"	37 "	" небольш.
"	37 "	"	47 "	налетъ большой
"	47 "	"	57 "	" малый
"	57 "	"	87 "	результ. отрицат.

2 mill.—налетъ черезъ 3 мин.

отъ	3 м.	до	23 м.	зеркала } большія
"	23 "	"	43 "	" }
"	43 "	"	63 "	" большое
"	63 "	"	83 "	" } меньшія·
"	83 "	"	103 "	" }
"	103 "	"	123 "	" небольш.
"	123 "	"	143 "	налетъ большой
"	143 "	"	150 "	" малый.
"	150 "	"	180 "	результ. отриц.

Итакъ, при большихъ количествахъ мышьяка выдѣленіе мышьяковистаго водорода продолжается болѣе долгое время; у Н

любина [1]) приводится случай, гдѣ помощію Маршева снаряда въ теченіе часа удалось собрать 40 пятенъ, причемъ и по истеченіи часа мышьякъ не переставалъ еще отдѣляться (печень собаки, отравленой 0.15 As_2O_3).

Подвергая дѣйствію тока отъ 6 элем, въ широкой трубкѣ при пластинкахъ, количества мышьяковистой кислоты большія $^1/_4$ mill., я наблюдалъ слѣдующее: вслѣдъ за развитіемъ въ теченіе $1^1/_2$—2 часовъ большаго зеркала, въ теченіе слѣдующихъ $^1/_4$—$^1/_2$ часа иногда не появлялось и налета; казалось, что все количество имѣвшагося мышьяка было уже выдѣлено; однако, при продолженіи опыта, черезъ $^1/_2$—$^3/_4$ часа появлялся налетъ, иногда зеркальцо, развивавшееся въ теченіи 10—15 минутъ; въ слѣдующіе $^1/_2$—$^3/_4$ часа снова прекращалось выдѣленіе мышьяковистаго водорода, а затѣмъ неожиданно появлялось вновь; такимъ образомъ при большей продолжительности опыта удавалось отъ 1—2 mill. кромѣ основныхъ большихъ зеркалъ получить 4—5 добавочныхъ отложеній, развивавшихся повидимому періодически; но и послѣ 6 часоваго дѣйствія тока не все количество имѣвшагося мышьяка оказывалось выдѣленнымъ, ибо оставшаяся жидкость, помѣщенная въ аппаратъ Марша, давала еще мышьяковыя отложенія, иногда достаточно ясныя. Такъ, въ вышеуказанномъ примѣрѣ отъ 2 mill. въ теченіе $2^1/_2$ часовъ было получено 6 зеркалъ и налетъ; при дальнѣйшемъ продолженіи опыта, явленія были слѣдующія:

Отъ	$2^1/_2$ час.	до 3 час.	результатъ отрицательный
„	3 „	„ 3 „ 10 м.	зеркальцо небольшое
„	3 „ 10 м.	„ 3 „ 50 „	результатъ отрицательный
„	3 „ 50 „	„ 4 „ 5 „	налетъ
„	4 „ 5 „	„ 4 „ 40 „	результатъ отрицательный
„	4 „ 40 „	„ 4 „ 55 „	налетъ
„	4 „ 55 „	„ 5 „ 40 „	результатъ отрицательный

[1]) loc. cit. стр. 250—251.

Оставшаяся жидкость помѣщена въ аппаратъ Марша, въ теченіе 1/2 часа—небольшое зеркало.

Описанныя явленія въ рѣзкой формѣ наблюдались только при указанныхъ условіяхъ, при всѣхъ другихъ они выражались менѣе ясно, хотя видимо имѣли мѣсто,—дѣло ограничивалось образованіемъ небольшихъ налетовъ и притомъ черезъ болѣе долгіе сроки.

На основаніи результатовъ описанныхъ опытовъ слѣдуетъ заключить: 1) при малыхъ количествахъ мышьяка образованіе мышьяковыхъ отложеній въ востановительной трубкѣ начинается позже; 2) при большихъ количествахъ таковое начинается раньше, но продолжается болѣе долгое время; 3) и въ томъ и въ другомъ случаѣ лучшія зеркала образуются въ теченіе первыхъ 1/4—3/4 часа, далѣе слѣдуетъ образованіе меньшихъ зеркалъ и затѣмъ появленіе періодическихъ налетовъ; и 4) для полнаго выдѣленія всего количества имѣющагося мышьяка во всякомъ случаѣ требуется продолжительное время.

9) Вліяніе органическихъ веществъ.

Мнѣнія Марша и Либига относительно вліянія органическихъ веществъ на результаты пробы по Маршу указаны мною выше на стр. 5 и 6; согласно мнѣнія большинства авторовъ для открытія мышьяка по способу Марша испытуемая жидкость должна быть совершенно освобождена отъ всякихъ органическихъ веществъ [1]).

По Одлингу [2]) присутствіе таковыхъ мѣшаетъ образованію газообразнаго мышьяковистаго водорода.

По Mayerhofer'у [3])—не препятствуетъ развитію, а лишь замедляетъ образованіе его; а по Gaillard'у [4]) присутствіе даже

---

[1]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 440, 449; Траппъ, loc. cit., стр. 33. Husemann, loc. cit. стр. 837. Hager, Untersuchungen, 1885 г. 1 Bd. стр. 638.

[2]) Руководство къ химіи, 1863 г., ч. 1 стр. 365.

[3]) Pharmaceutische Zeitschrift, 1889 г. № 25, стр. 393.

[4]) Archiv der Pharmacie, 1878 г., стр. 169.

большихъ количествъ органическихъ веществъ нисколько не мѣшаетъ развитію мышьяковистаго водорода даже при малыхъ количествахъ мышьяковистой кислоты; съ другой стороны Блондо [1]) доказалъ, что при нѣкоторыхъ условіяхъ (въ случаѣ присутствія азотной кислоты) прибавленіе сахара, препятствуя образованію твердаго мышьяковистаго водорода, даетъ условіе для развитія газообразнаго и слѣд. является даже выгоднымъ.

Относительно вліянія органическихъ веществъ на результаты опредѣленія мышьяка помощію гальваническаго тока литературныя данныя кратки, при чемъ мнѣнія авторовъ несогласны:

По Simon'у [2]) присутствіе органическихъ веществъ—даже въ формѣ концентрированнаго чайнаго настоя, мяснаго отвара—не мѣшало открытію мышьяка въ аппаратѣ Деберейнера.

Гоьет-де-Клобри [3]) осаждалъ металлы изъ растворовъ, разрушивъ предварительно всѣ органическія вещества царской водкой.

Блоксэмъ [4]) ограничивался обработкой испытуемыхъ веществъ соляной кислотой и бертолетовой солью, а для предотвращенія пѣны прибавлялъ алкоголь. По его наблюденіямъ [5]) даже большія количества органическихъ веществъ не препятствуютъ открытію путемъ электролиза очень малыхъ количествъ мышьяковистой кислоты.

Драгендорфъ, описывая способъ Блоксэма, въ изд. 1875 г, на стр. 460 говорилъ: органическія вещества, говорятъ, не препятствуютъ развитію мышьяковистаго водорода; ту же фразу оставилъ и въ новомъ изданіи 1888 г, (стр. 390).

Вольфъ [6]) рекомендуетъ испытывать жидкость, вполнѣ освобожденную отъ всякихъ органическихъ веществъ.

[1]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 449. Наке, курсъ химіи, ч. 1, 1866 г. стр. 184.

[2]) Duflos und Hirsch, loc. cit. стр. 15.

[3]) Бріанъ, loc. cit. стр. 1077.

[4]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie; für 1860 г., изд. 1861 г. стр. 646.

[5]) Husemann, loc. cit. стр. 840;

[6]) Pharmaceutische Centralhalle, 1886 г., стр. 611.

Для выясненія вліянія органическихъ веществъ, имѣющихъ мѣсто при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ, мною сдѣланы слѣдующіе опыты:

1) взята смѣсь внутренностей (печень, желудокъ, селезенка), органическая основа ихъ разрушена соляной кислотой и бертолетовой солью, избытокъ хлора удаленъ выпариваніемъ, хлористыя соединенія разложены сѣрной кислотой; полученная жидкость доведена до такого объема, что каждый кубическій сантиметръ ея содержалъ остатки органическихъ веществъ, соотвѣтственно 3 граммамъ взятой смѣси, токъ отъ 6 элем., широкая пластинки; въ трубку для разложенія вводились опредѣленныя количества мышьяковистой кислоты въ 20 куб. сант. разведенной сѣрной кислоты, содержавшихъ различное число куб. сант. указанной жидкости; опыты по часу, результаты слѣдующіе:

As_2O_3—1/30 mill.	5 к. с. жидк. съ орган. веществами.	+15 к. с. подкисленной воды—	зерк. полное
	10 „ „ „ „	10 „ „ „	„ меньш.
	15 „ „ „ „	5 „ „ „	налетъ больш.
	20 „ „ „ „	— „ „ „	„ малый
„ „ 1/10 mill.	5 „ „ „ „	15 „ „ „	зерк. полное
	10 „ „ „ „	10 „ „ „	„ полное
	15 „ „ „ „	5 „ „ „	„ меньш.
	20 „ „ „ „	— „ „ „	„ небольшое
„ „ 1/4 mill.	5 „ „ „ „	15 „ „ „	зерк. полное
	10 „ „ „ „	10 „ „ „	„ полное
	15 „ „ „ „	5 „ „ „	„ полное
	20 „ „ „ „	— „ „ „	„ меньшее

2) Къ 100 граммамъ полузагнившей мелко изрубленной печени прибавленъ растворъ $^1/_2$ mill. As_2O_3; масса обработана вышеуказаннымъ образомъ, полученная жидкость раздѣлена на двѣ части; одна изъ нихъ обработана сѣрнистой кислотой съ послѣдовательнымъ удаленіемъ избытка ея; другая часть нейтрализована смѣсью углекислаго и азотно-кислаго натра (1:2), выпарена; полученная масса сожжена въ фарфоровомъ тигелькѣ съ селитрой; азотнокислыя соединенія переведены въ сѣрнокис-

лыя; по удаленіи окисловъ азота выпариваніемъ жидкость обработана сѣрнистой кислотой; каждая часть отдѣльно подвергнута дѣйствію тока при указанныхъ условіяхъ, опыты по $^1/_2$ часа, результаты слѣдующіе: жидкость безъ органическихъ веществъ—зеркало, близкое къ нормѣ; жидкость съ органическими веществами—зеркало меньшее, соотвѣтствующее приблизительно $^1/_{10}$ mill. As_2O_3.

3) Порціи по 10 куб. сант. ниже перечисляемыхъ веществъ, смѣшанныя съ опредѣленными количествами мышьяковистой кислоты, подвергались дѣйствію тока отъ 6 элем., въ широкой, при пластинкахъ, опыты по часу; при обильномъ развитіи пѣны приливалось 1—3 куб. сант. спирта; результаты слѣдующіе:

		As_2O_3—$^1/_{50}$ mill.	$^1/_{10}$ mill.	$^1/_4$ mill.
10 куб. сант.	мочи	зерк. полное	зерк. полное	зерк. полное
„ „ „	простой водки	„ полное	„ полное	„ полное
„ „ „	краснаго вина	„ полное	„ полное	„ полное
„ „ „	пива	налетъ небольш.	„ небольш.	„ меньшее
„ „ „	подслащен. настоя чая средн. крѣпости	„ полное	„ полное	„ полное
„ „ „	подслащ. кофе средн. крѣпост.	„ полное	„ полное	„ полное
„ „ „	кваса	„ полное	„ полное	„ полное
„ „ „	процѣжен. бульона изъ свѣж. щей	налетъ небольш.	„ небольш.	„ меньшее

4) 1 граммъ сухой пеклеванной лепешки (подозрѣніе на примѣсь мышьяка) превращено въ мелкій порошокъ, введено въ трубку для разложенія въ разведенную сѣрную кислоту; опытъ $^1/_2$ часа; получено зеркало, соотвѣтствующее приблизительно $^1/_2$ mill. As_2O_3.

На основаніи результатовъ описанныхъ опытовъ слѣдуетъ заключить, что небольшое количество органическихъ веществъ различнаго состава не препятствуетъ открытію мышьяка путемъ электролиза; большое количество таковыхъ дѣлаетъ результаты способа менѣе ясными, особенно при маломъ содержаніи мышьяка. Присутствіе органическихъ веществъ, кромѣ указанной не-

выгоды, обусловливало слѣдующія явленія, затруднявшія изслѣдованіе: 1) обильное развитіе пѣны въ трубкѣ для разложенія, поднимавшейся до отхода газоотводныхъ трубокъ и попадавшей въ нихъ (особенно при пивѣ и бульонѣ); вливаніе спирта лишь нѣсколько ограничивало развитіе ея; 2) при наиболѣе благопріятныхъ условіяхъ электролиза (6 элем., широкая, пластинки) замѣчалось окрашиваніе въ желтовато-коричневый цвѣтъ гигроскопической ваты и кусочковъ ѣдкаго кали въ высушивающей трубкѣ. повидимому вслѣдствіе пульверизаціи мельчайшихъ частицъ органическихъ веществъ, увлекавшихся оживленнымъ токомъ водорода; сказанное обстоятельство можетъ дать поводъ къ ошибкамъ; на возможность подобныхъ осложненій указываетъ Husemann[1]): водородъ, развивающійся въ жидкостяхъ, содержащихъ органическія вещества, можетъ давать бурыя или темныя пятна.

Ясно, что для полученія точныхъ результатовъ испытуемую жидкость слѣдуетъ предварительно освобождать отъ всякихъ органическихъ веществъ.

Чувствительность электролитическаго способа открытія мышьяка.

Блоксэмъ [2]) находилъ свой способъ настолько чувствительнымъ относительно растворовъ мышьковистой кислоты, что помощію его въ каждой обычнымъ образомъ обслѣдованной и очищенной сѣрной и соляной кислотахъ могли быть обнаружены слѣды мышьяка.

Husemann [3]) называя способъ Блоксэма ausserordentlich scharfe Methode, полагалъ, что такая высокая чувствительность способа говоритъ даже не въ пользу практическаго примѣненія его къ судебной химіи.

---

[1]) Handbuch der Toxicologie, Berlin, 1862 г. стр. 836.
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie, 1862 г., т. 1, стр. 484.
[3]) loc. cit. стр. 840—841.

Другими авторами [1]) предѣлъ чувствительности указывался при 0,76 mill..

Драгендорфъ [2]), находя таковой скорѣе слишкомъ большимъ, чѣмъ малымъ, въ своемъ сочиненіи (изд. 1875 г.) говорилъ: возможно, что это есть самый чувствительный изъ всѣхъ извѣстныхъ способовъ выдѣленія мышьяка въ видѣ газообразнаго мышьяковскаго водорода.

Вольфъ [3]), приводя въ своей статьѣ этотъ отзывъ, находилъ его вполнѣ основательнымъ; тѣмъ не менѣе Драгендорфъ въ новомъ изданіи сочиненія 1888 г. выпустилъ указанную фразу безъ какихъ либо оговорокъ.

По Ольшевскому [4]) этимъ способомъ могутъ быть обнаружены самые малые слѣды мышьяковистой кислоты; отъ $^1/_{50}$ mill. ея авторъ получалъ ясныя зеркал а.

Вольфъ [5]) отъ $^1/_{10}$—$^1/_{50}$ mill. тойже кислоты получалъ ясныя зеркала, а отъ $^1/_{100}$—слабый налетъ мышьяка.

Результаты электролиза растворовъ мышьковой кислоты и мнѣнія авторовъ по этому поводу указаны мною ранѣе на стр. 68.

Для опредѣленія чувствительности способа я подвергалъ дѣйствію тока отъ 6 элем. въ узкой трубкѣ, при толстыхъ спираляхъ, при всѣхъ прочихъ равныхъ условіяхъ—растворы мышьяковистой кислоты отъ $^1/_{150}$ до 2 mill. ея; опыты продолжались при количествахъ до $^1/_4$ mill. по 1 часу, до 1 mill. по 2 ч., при 2 mill.—3 часа; результаты видны на приложенномъ рисункѣ, табл. № IV; $^1/_{50}$ mill. давала небольшое, но ясное зеркало, $^1/_{70}$—мышьяковое отложеніе съ характеромъ большаго налета; отъ количествъ меньшихъ—соотвѣтственно меньшіе налеты; отъ $^1/_{100}$—небольшой коричневатый налетъ, яснѣе выступавшій при разсматриваніи его на свѣтъ, или, если трубку держать передъ бѣлою бумагой; отъ количествъ меньшихъ—до $^1/_{150}$ mill.

---

[1]) и [2]) Драгендорфъ, loc. cit. стр. 461.

[3]) Pharmaceutische Centralhalle, 1886 г. стр, 609.

[4]) Sprawozd. acad. Krakow. 1877 г., стр. 204.

[5]) loc. cit. стр. 612.

уже сомнительныя отложенія; отъ $^1/_{50}$ до $^1/_8$ mill. зеркала—желтовато-коричневатыя блестящія; отъ $^1/_4$ до $^1/_2$ mill.—темно-коричневыя съ оттѣнкомъ цвѣта стальнаго; отъ 1—2 mill. рѣзкія отложенія зеркальнаго блеска, темно-бураго цвѣта.

При сравненіи зеркалъ и налетовъ, полученныхъ путемъ электролиза съ таковыми же, полученными отъ тѣхъ же количествъ мышьяковистой кислоты и при той же продолжительности опытовъ по способу Марша, послѣдніе представлялись нѣсколько большими и по величинѣ и по интензивности.

Каждая изъ жидкостей, содержавшихъ болѣе $^1/_{10}$ mill. мышьяковистой кислоты, оставшихся отъ электролиза, перенесенная въ аппаратъ Марша, давала въ теченіе $^1/_2$—$^3/_4$ часа дополнительныя мышьяковыя отложенія, соотвѣтствовавшія приблизительно

при	$^1/_{10}$	mill.—налету	отъ	$^1/_{100}$	mill.	As_2O_3 *)
„	$^1/_4$	„ —зеркальцу	„	$1/30$	„	„
„	$1/2$	„ — „	„	$1/15$	„	„
„	1	„ — „	„	$^1/_6$	„	„
„	2	„ — „	„	$^1/_4$	„	„

При электролизѣ растворовъ мышьяковистой кислоты замѣчалось образованіе осадковъ на отрицательномъ электродѣ, а при нѣкоторыхъ условіяхъ и на днѣ U-образной трубки; первые являлись въ формѣ отложеній темнаго цвѣта, занимавшихъ нижнюю часть электрода отъ нѣсколькихъ линій до $^1/_2$ сантиметра его длины; имѣли мѣсто при всѣхъ условіяхъ электролиза и при всякихъ дозахъ, начиная съ $^1/_{100}$ mill. мышьяковистой кислоты; величина ихъ стояла въ зависимости отъ количества взятаго мышьяка, но вообще была незначительна, даже при дозахъ въ 30 mill. мышьяковистой кислоты—присутствіе этихъ осадковъ опредѣлялось скорѣе по цвѣту конца электрода, чѣмъ по измѣненію формы поверхности его; образованіе ихъ шло одновременно съ развитіемъ газообразнаго мышьяковистаго водорода, — было

*) примѣнительно къ получаемымъ по способу Марша.

наиболѣе выражено въ первые $^1/_4$—$^1/_2$ часа отъ начала опыта; отложенія эти держались на электродѣ прочно, водой не смывались, стирались трудно, при прокаливаніи улетучивались, иногда распространяя запахъ чеснока.

При электролизѣ большихъ количествъ мышьяковистой кислоты—около 20 mill., ея—замѣчалось слѣдующее: черезъ 3—4 минуты послѣ вливанія As-раствора въ трубку для разложенія, въ области отрицательнаго электрода появлялоссь большое количество мельчайшихъ частичекъ, взвѣшанныхъ въ жидкости, придававшихъ ей желтоватый оттѣнокъ; обильное развитіе ихъ наблюдалось въ первую $^1/_4$ часа; затѣмъ большая часть ихъ слипаясь опадала на дно трубки въ формѣ буроватыхъ рыхлыхъ подвижныхъ массъ; меньшая оставалась на поверхности жидкости, отчасти прилипая и къ стѣнкамъ трубки; они легко отмывались водою, отфильтрованные на воздухѣ темнѣли, уменьшаясь въ объемѣ; при сжиганіи фильтра иногда удавалось замѣчать запахъ чеснока. Общая величина такихъ отложеній была въ зависимости отъ количества взятой мышьяковистой кислоты; образованіе ихъ имѣло мѣсто при дозахъ свыше 2—3 mill.; при меньшихъ таковое выражалось не всегда ясно; при большихъ количествахъ мышька (50 mill. As_2O_3) и при условіяхъ электролиза, наиболѣе благопріятныхъ для развитія газовъ,—присутствіе такихъ мелкихъ частичекъ приходилось замѣчать на стѣнкахъ газоотводныхъ трубокъ, на гигроскопической ватѣ, а при отсутствіи ея—на расплывавшихся кусочкахъ ѣдкаго кали, получавшихъ при такихъ условіяхъ ясный темнобурый оттѣнокъ.

На основаніи вышеизложеннаго слѣдуетъ заключить: 1) при электролизѣ растворовъ мышьяковистой кислоты—при описанныхъ условіяхъ—въ формѣ газообразнаго мышьяковистаго водорода выдѣляется только часть имѣющагося мышьяка, другая осаждается на отрицательномъ электродѣ, третья выпадаетъ въ формѣ осадковъ на дно трубки и четвертая продолжаетъ оставаться въ растворѣ; 2) изъ послѣдней—даже при благопріятныхъ условіяхъ электролиза и при продолжительномъ дѣйствіи тока—мышьякъ

выдѣляется трудно и медленно, но легко и скоро открывается въ аппаратѣ Марша, и 3) общее количество газообразнаго мышьяковистаго водорода, развиваемаго путемъ электролиза, повидимому меньше, чѣмъ таковое же—при способѣ Марша.

Изъ литературныхъ данныхъ по этому поводу мнѣ встѣтились слѣдующія:

По A. Classen'у[1]) подъ вліяніемъ дѣйствія тока изъ воднаго, равно изъ щавелевокислаго растворовъ часть As-соединенія возстановляется до металла; въ солянокисломъ растворѣ при достаточно продолжительномъ дѣйствіи тока весь мышьякъ улетучивается въ формѣ мышьяковистаго водорода; въ щелочномъ растворѣ мышьяковистая кислота дѣйствіемъ гальваническаго тока окисляется въ кислоту мышьяковую.

Olszeviski[2]) по этому поводу говоритъ слѣдующе: при электролизѣ растворовъ мышьяковистой кислоты не все количество имѣющагося мышьяка переходитъ въ газообразный мышьяковистый водородъ, а часть его выдѣляется въ формѣ твердаго мышьяковистаго водорода въ видѣ порошка цвѣта каштановъ (буро-краснаго)—замѣчаемаго при дозахъ большихъ $^1|_{50}$ mill., сверхъ сего и на платиновой пластинкѣ выдѣляется незначительное количество мышьяка; проводя газообразный мышьяковистый водородъ въ титрованный растворъ азотнокислаго серебра и опредѣливъ затѣмъ крѣпость его растворомъ хлористаго натра, авторъ высчиталъ, что изъ 0,02 мышьяковистой кислоты, въ теченіи $^3|_4$ часа подвергавшихся дѣйствію тока (въ приборѣ автора), пошло на образованіе газообразнаго мышьяковистаго водорода—0,0185, остальные—0,0015 (слѣд. 8,1$^0|_0$), по его мнѣнію, выдѣлились въ формѣ осадковъ на электродѣ и на днѣ трубкѣ.

На долю мышьяка, продолжающаго оставаться въ растворѣ, авторъ не отнесъ и части процента, хотя и не оговаривается,

---

[1]) Quantitative Chemische Analyse durch Electrolyse, Berlin, 1886 г., стр. 76 и 99.

[2]) Sprawozd. akad. Krakow, 1877 г. стр. 203—204.

убѣдился ли въ отсутствіи его; въ виду важности факта повторяю, что онъ производилъ изслѣдованіе въ собственномъ приборѣ, гдѣ разложеніе жидкости происходило въ двухъ сосудахъ, раздѣленныхъ пергаментной перегонкой, а не въ U-образной трубкѣ, какъ это имѣло мѣсто при моихъ опытахъ.

Никакихъ другихъ прямыхъ указаній въ доступной мнѣ литературѣ по этему поводу я не нашелъ.

Для объясненія наблюдавшихся явленій пришлось прибѣгнуть къ предположеніямъ: особенности As—соединенія, продолжавшаго оставаться въ растворѣ, медленно и трудно выдѣлявшаго мышьякъ лишь при нѣкоторыхъ благопріятныхъ условіяхъ электролиза, но открывавшаго его легко и скоро въ аппаратѣ Марша, много напоминали свойства мышьяковой кислоты, описанныя ранѣе на стр. 71; въ виду этого сдѣланъ былъ слѣдующій опытъ: 2 mill. As_2O_3, токъ отъ 6 элем., широкая, пластинки, опытъ 3 часа; получено большое зеркало; путемъ нагрѣванія возстановительной трубки передъ отдѣльными суженіями я убѣдился, что непрерывное выдѣленіе мышьяковистаго водорода было закончено, таковой продолжалъ отдѣляться въ ничтожныхъ количествахъ съ промежутками отъ $^1|_2$ до $^3/_4$ часа; оставшаяся жидкость подвергнута обработкѣ возстановленія сѣрностой кислотой и вновь помѣщена въ тѣже условія электролиза, черезъ 4 минуты начало отложеній, черезъ $^1|_2$ часа—большое зеркало, соотвѣтствовавшее приблизительно $^1|_4$—$^1/_3$ mill.As_2O_3; опытъ 1 часъ; по прекращеніи постояннаго выдѣленія мышьяковистаго водорода — оставшаяся жидкость во второй разъ обработана сѣрнистой кислотой и вновь помѣщена въ тѣже условія, черезъ 10 мин. начало отложенія, черезъ $^3|_4$ часа ясное зеркальцо, соотвѣтствующее $^1|_{20}$ mill.; опытъ $1^1|_2$ часа; по прекращеніи выдѣленія мышьяковистаго водорода жидкость помѣщена въ аппаратъ Марша, черезъ $^3|_4$ часа—небольшое зеркальцо, соотвѣтствующее $^1|_{50}$ mill. As_2O_3. Полученные результаты значительно подкрѣпили предположеніе о присутствіи въ остающейся послѣ электролиза жидкости мышьяка въ формѣ мышьяковой кислоты.

Для точнаго рѣшенія этого вопроса сдѣланъ слѣдующій опытъ: 20 mill. мышьяковистой кислоты, въ 20 куб. сант. разведенной сѣрной кислоты, подвергнуто дѣйствію тока отъ 6 элем., въ широкой, при пластинкахъ, въ теченіе 4-хъ часовъ; оставшаяся жидкость профильтрована, раздѣлена на двѣ равныя части, изъ нихъ одна оставлена statu quo, другая насыщена сѣрнистымъ газомъ съ послѣдовательнымъ удаленіемъ избытка его нагрѣваніемъ при постоянномъ токѣ углекислаго газа; затѣмъ каждая часть въ отдѣльности нейтрализована содой до щелочной реакціи и профильтрована для освобожденія отъ избытка сѣрнокислаго натра; для контроля взято 20 куб. сант. разведенной сѣрной кислоты безъ прибавленія къ нимъ кислоты мышьяковистой, раздѣлено на двѣ части, при чемъ одна изъ нихъ описаннымъ образомъ подвергнута обработкѣ сѣрнистой кислотой. Ясно, что двѣ порціи контрольной жидкости не содержали мышьяка, обѣ испытуемыя содержали его, при чемъ въ одной изъ нихъ, подвергавшейся обработкѣ возстановленія, мышьякъ долженъ быть въ формѣ мышьяковистой кислоты; другая, не подвергавшаяся ей,—должна была содержать его въ той формѣ, въ какой онъ остался послѣ дѣйствія тока. Всѣ 4 жидкости доведены до равнаго объема, къ каждой прибавлено по одинаковой части крахмальнаго клейстера и каждая затѣмъ протитрована воднымъ растворомъ іода въ іодистомъ каліѣ; при чемъ оказалось, что въ обѣихъ порціяхъ контрольныхъ ясная реакція (синее окрашиваніе) наступила въ одно и тоже время—послѣ приливанія 2 капель раствора іода; въ жидкости, неподвергавшейся обработкѣ возстановленія—послѣ 5 капель; въ жидкости, подвергавшейся такой обработкѣ,—лишь послѣ прибавленія 220 ($11^1|_2$ куб. сант. раствора іода). Очевидно, избытокъ іода въ послѣднемъ случаѣ могъ понадобиться на окисленіе мышьяковистой кислоты въ мышьяковую, а если въ первомъ случаѣ—для той же цѣли понадобилось лишь ничтожное количество его—сравнительно съ жидкостями контрольными—(3 капли), то только потому, что большая часть мышьяка уже находилась въ формѣ кислоты мышьяковой.

Для полученія послѣдней въ формѣ нерастворимой соли— 20 mill. мышьяковистой кислоты подвергнуто дѣйствію тока при указанныхъ условіяхъ въ теченіи 4 часовъ; оставшаяся жидкость профильтрована, нейтрализована амміакомъ съ избыткомъ его, прибавлено 15 куб. сант. магнезіальной смѣси; черезъ нѣсколько минутъ при обыкновенной температурѣ замѣчено присутствіе въ жидкости взвѣшанныхъ мельчайшихъ частичекъ, черезъ 12 часовъ при t° 60° C.—обильный кристаллическій бѣлый осадокъ; послѣдній собранъ на фильтрѣ, промытъ 5% растворомъ амміака, высушенъ при t° 100° C, по сжиганіи фильтра вѣсъ пиро-мышьяково-магнезіальной соли оказался равнымъ 0,0076 grm., что соотвѣтствуетъ 5,64 mill. мышьяковой кислоты, образовавшейся изъ 4,85 mill. мышьяковистой [1]).

Для контроля взято 20 mill. As_2O_3 изъ того же раствора ея, какъ и въ описанномъ опытѣ, послѣ указанной обработки амміакомъ, къ нимъ прибавлено тоже количество магнезіальной смѣси, результатъ и черезъ 24 часа при тѣхъ же условіяхъ отрицательный.

Такимъ образомъ я убѣдился, что кислый растворъ мышьяковистой кислоты, подвергавшійся электролизу, оказывается содержащимъ часть мышьяка въ формѣ кислоты мышьяковой; конечно, послѣдняя могла образоваться изъ первой подъ вліяніемъ дѣйствія тока.

Чтобы получить приблизительное понятіе о времени этого превращенія, я повторилъ вышеописанный опытъ, закончивъ его черезъ 20 минутъ; оставшаяся жидкость раздѣлена на двѣ части, изъ нихъ каждая подвергнута описанной обработкѣ и затѣмъ протитрована тѣмъ же растворомъ іода; оказалось, что для полученія ясной реакціи понадобилось прибавить раствора іода къ жидкости, неподвергавшейся обработкѣ возстановленія 45 капель (2,1 куб. сант.), къ жидкости, подвергавшейся ей— 196 капель (9,3 куб. сант.). Итакъ, уже по истеченіи первыхъ

---

[1]) Hagers—Untersuchungen, 2 Aufl., 1 Band, 1885 г. стр. 624.

20 мин. дѣйствія тока бо́льшая часть мышьяка была въ формѣ кислоты мышьяковой; очевидно, образованіе послѣдней совершается быстро: возможно, что таковое имѣетъ мѣсто съ первыхъ же моментовъ дѣйствія тока.

Такимъ образомъ при электролизѣ растворовъ мышьяковистой кислоты — подъ вліяніемъ дѣйствія тока—имѣютъ мѣсто два противуположныхъ процесса:—возстановленіе одной части ея до газообразнаго мышьяковистаго водорода (и прочихъ продуктовъ возстановленія) и окисленіе другой—до мышьяковой кислоты; если первый изъ нихъ совершается подъ вліяніемъ водорода in statu nascendi, то второй долженъ происходить подъ вліяніемъ не менѣе сильныхъ окислителей. При условіяхъ электролиза нѣтъ недостатка въ послѣднихъ: извѣстно, что въ области положительнаго электрода развиваются—кислородъ, озонъ и перекись водорода [1]): свойства перечисленныхъ продуктовъ давно извѣстны:

По Hake [2]) кислородъ, добытый путемъ разложенія воды гальваническимъ токомъ, отличается значительно бо́льшею химическою дѣятельностію, чѣмъ таковой, полученный другимъ способомъ.

Schönbein [3]) доказалъ, что озонъ, развивающійся въ области положительнаго полюса вмѣстѣ съ кислородомъ, дѣйствуетъ какъ сильно окисляющее средство; тоже подтверждаютъ Roscole и Schorlemmer [4]), Ozann [5]), Менделѣевъ [6]); по послѣднему автору [7]) дѣйствіе озона сходно съ дѣйствіемъ кислорода въ моментъ выдѣленія; равно и перекись водорода по дѣйствію очень сходна съ озономъ и другими сильными окислителями.

---

[1]) Ozann, Ueber Electrolyse, стр. 4; Jahn, die Electrolyse, Wien, 1883 г. стр. 151.

[2]) Курсъ химіи ч. 1-ая, 1866 г. стр. 93.

[3]) Roscoe und Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie, 1 B. 2 Aufl. 1885 г. стр. 173—174.

[4]) ibid. стр. 178.

[5]) loc. cit. стр. 183.

[6]) Основы химіи, изд. 4, 1862 г. СПБ., ч. I стр. 231.

[7]) ibid., стр. 235 и 242.

Относительно дѣйствія перечисленныхъ продуктовъ электролиза на кислородныя соединенія вообще и на таковыя мышьяка въ частности—есть прямыя указанія авторовъ:

По Менделѣеву [1]) озонъ превращаетъ низшія степени окисленія въ высшія; такъ напр. сѣрнистую кислоту въ сѣрную, закись азота въ окись.

По Одлингу [2]) перекись водорода—какъ сильное окисляющее средство,—превращаетъ мышьяковистую кислоту въ мышьяковую.

По Рихтеру [3]) окисляющая способность озона весьма сильна, мышьякъ превращается имъ въ высшую степень окисленія.

Драгендорфъ [4]) говоритъ: озонъ легко окисляетъ мышьяковыя пятна въ мышьяковую кислоту, тоже у Husemann'а [5]).

Относительно вліянія продуктовъ электролиза на кислородныя соединенія, подвергающіяся дѣйствію тока,

Менделѣевъ [6]) говоритъ: если металлъ, входящій въ соль, способенъ образовать высшую степень окисленія, то на положительномъ полюсѣ можетъ образоваться таковая при содѣйствіи выдѣляющагося на немъ кислорода.

Daniell и Miller [7]) наблюдали, что при электролизѣ растворовъ сѣрнисто-калійной соли въ области положительнаго полюса оказывалась сѣрная кислота; между тѣмъ тѣже авторы при электролизѣ раствора мышьяковисто-калійной соли въ области положительнаго полюса нашли жидкость, при пробѣ на азотнокислое серебро давшую характеристическій желтый осадокъ, указывающій на присутствіе мышьяковистой кислоты; подробности опыта не указаны.

По Jahn'у [8]) при электролизѣ въ области положительнаго

---

[1]) ibid. стр. 234.
[2]) Руководство къ химіи, ч. 1, СПБ., 1863 стр. 134.
[3]) Учебникъ неорганической химіи, 1887 г. стр. 84
[4]) loc. cit. стр. 465.
[5]) Handbuch der Toxicologie, 1862 г. стр. 840.
[6]) loc. cit. стр. 209.
[7]) Jahn, loc. cit. стр. 162—163.
[8]) ibid. стр. 156—157.

полюса имѣютъ мѣсто процессы сильнаго окисленія: изъ двухъ серебряныхъ электродовъ подъ вліяніемъ дѣйствія тока положительный покрывался чернымъ слоемъ аморфной окиси серебра, въ случаѣ примѣненія анода изъ свинца—получалась перекись его, палладій давалъ окись, а осмій превращался въ осміеву кислоту.

На основаніи приведенныхъ мнѣній слѣдуетъ заключить, что окисляющей силы продуктовъ, развивающихся въ области положительнаго электрода, вполнѣ достаточно для превращенія мышьяковистой кислоты въ мышьяковую, и что слѣд. послѣдняя образуется въ области сказаннаго электрода.

Относительно дальнѣйшей судьбы ея прямыхъ указаній нѣтъ; съ другой стороны извѣстно, что при электролизѣ воды и растворовъ солей—кислородъ, каслоты и окислы металловъ являются въ области положительнаго полюса и въ силу своего электроотрицательнаго свойства стремятся къ нему; возможно полагать, что и мышьяковая кислота. дѣйствіемъ тока возстановляемая медленно и трудно, въ теченіи электролиза—благодаря своей кислотности—должна оставаться въ области сказаннаго электрода.

Для объясненія сущности явленій, наблюдавшихся въ цѣломъ рядѣ ранѣе описанныхъ опытовъ, за отсутствіемъ точныхъ указаній, приходится ограничиться предположеніями: при электролизѣ растворовъ мышьяковистой кислоты подъ вліяніемъ тока въ области—электрода происходитъ быстрое возстановленіе части ея до газообразнаго мышьяковистаго водорода, наибольшее количество котораго выдѣляется въ первый періодъ опыта—при 6 элем., широкой трубкѣ и пластинкахъ—въ теченіи 10—15 мин., при чемъ часть возстановленнаго количества выпадаетъ въ формѣ осадка на электродѣ и на днѣ трубки; въ области + электрода повидимому одновременно и быстро идетъ окисленіе другой части мышьяковистой кислоты до мышьяковой, электролизомъ открывающейся трудно и скопляющейся въ области этого электрода. Изъ разжиженнаго такимъ образомъ раствора въ слѣдующій періодъ—отъ 15 до 30 мин.—происходитъ выдѣленіе уже меньшихъ

количествъ мышьяковистаго водорода, идущаго на образованіе меньшихъ зеркалъ; одновременно конечно идетъ и процессъ окисленія до тѣхъ поръ, пока изъ всего количества взятой мышьяковистой кислоты одна часть не возстановится, другая не окислится; каковой моментъ при указанныхъ условіяхъ наступаетъ приблизительно по истеченіи часа и заканчивается прекращеніемъ непрерывнаго выдѣленія мышьяковистаго водорода. Однако при благопріятныхъ условіяхъ электролиза происходитъ возстановленіе и мышьяковой кислоты, обусловливая періодическое появленіе мышьяковыхъ отложеній, продолжающееся въ теченіе многихъ часовъ,—получается третій періодъ—рядъ явленій, описанныхъ при электролизѣ растворовъ мышьяковой кислоты.

Понятно, почему жидкость, оставшаяся отъ электролиза, помѣщенная въ аппаратъ Марша, даетъ въ короткое время ясныя отложенія: мышьяковая кислота въ сказанномъ аппаратѣ открывается также легко, какъ и кислота мышьяковистая.

Если жидкость, оставшуюся отъ электролиза, обработать сѣрнистой кислотой, слѣд. возстановить мышьяковую кислоту до мышьяковистой, то послѣдняя, помѣщенная въ прежнія условія, должна развивать мышьяковистый водородъ и давать зеркала до тѣхъ поръ, пока одна часть ея не возстановится, другая не окислится и вновь не прекратитъ его выдѣленія; тѣже процессы будутъ имѣть мѣсто и при цѣломъ рядѣ послѣдовательныхъ возстановленій, при чемъ въ результатѣ послѣдняго изъ нихъ все таки останется въ жидкости доля мышьяка въ формѣ кислоты мышьяковой, не обнаруживаемой электролизомъ, но легко открываемой по способу Марша.

При такомъ взглядѣ на дѣло, самый фактъ очень медленнаго открытія мышьяка изъ растворовъ мышьяковой кислоты путемъ электролиза, не представится ли въ сущности процессомъ болѣе сложнымъ, чѣмъ это казалось бы съ перваго взгляда; не имѣетъ ли мѣста и здѣсь непрерывный процессъ возстановленія съ немедленнымъ окисленіемъ возстановляющихся количествъ, и не зависитъ ли періодическое появленіе мышьяко-

выхъ отложеній отъ того, что нѣкоторыя доли возстановившейся мышьяковистой кислоты при извѣстныхъ условіяхъ ускользають отъ вліянія окислителей.

Ранѣе было показано, что результаты электролиза растворовъ мышьяка находятся въ зависимости отъ цѣлаго ряда условій, дѣйствительное число которыхъ при ближайшемъ обслѣдованіи можетъ оказаться еще бо́льшимъ; а посему, болѣе точное опредѣленіе чувствительности способа возможно только при условіяхъ опредѣленныхъ; я бралъ токъ отъ 6 элементовъ, широкую трубку, электроды пластинки; 20 mill. As_2O_3 въ растворѣ введены въ трубку для разложенія въ теченія часа по каплямъ; опытъ 2 часа; выдѣлявшійся мышьяковистый водородъ проводился въ титрованный растворъ азотнокислаго серебра, по окончаніи опыта измѣнившаяся крѣпость послѣдняго опредѣлялась отношеніемъ къ раствору хлористаго натра; высчитывалось количество мышьяковистой кислоты, развившей мышьяковистый водородъ; осадки на отрицательномъ электродѣ и въ жидкости опредѣлялись по вѣсу; мышьяковая кислота—въ формѣ пиромышьяково-кислой магнезіи; оставшаяся затѣмъ жидкость уменьшена въ объемѣ выпариваніемъ, нейтрализована содой до ясно щелочной реакціи, протитрована растворомъ іода въ водномъ растворѣ іодистаго калія для опредѣленія количества оставшейся мышьяковистой кислоты; оказалось, что изъ 20 mill. As_2O_3, подъ вліяніемъ тока:

пошло на образованіе газообразнаго AsH_3 . . .	12,75 mill.
выдѣлилось въ формѣ осадка въ жидкости . . .	1,14 „
„ „ „ на — электродѣ . .	0,53 „
превращено въ кислоту мышьяковую	4,82 „
осталось въ жидкости кислоты мышьяковистой . .	0,21 „

Другими словами: изъ опредѣленнаго количества мышьяковистой кислоты, при указанныхъ условіяхъ подвергавшейся дѣйствію тока,

возстановлено до газообразнаго мышьяковистаго водорода	63,75%
" твердаго*) " " .	5,70 "
" металлическаго мышьяка*) .	2,65 "
окислено до мышьяковой кислоты .	24,10 "
не возстановлено .	1,05 "
пошло на неопредѣленныя траты .	2,75 "
Итого .	100 "

Для сравненія чувствительности электролитическаго способа съ таковою же способа Марша—по отношенію къ количеству газообразнаго мышьяковистаго водорода, 20 mill. мышьяковистой кислоты введены въ склянку для разложенія Маршева аппарата малыми порціями въ теченіе часа, опытъ 2 часа; мышьяковистый водородъ проводился въ растворъ серебра, расчеты тѣже; оказалось, что при указанныхъ условіяхъ выдѣлено въ формѣ газообразнаго мышьяковистаго водорода — 14,2 mill. мышьяковистой кислоты, т. е. 71%, слѣд. на 7,25% больше, чѣмъ при электролитическомъ способѣ.



Перехожу къ оцѣнкѣ электролитическаго способа, выгодъ его, указываемыхъ Вольфомъ, и недостатковъ, объявившихся при практическомъ примѣненіи испытаннаго снаряда.

Основное преимущество способа—возможность избѣжать для разложенія воды примѣненія цинка—дѣйствительно имѣетъ мѣсто при нѣкоторыхъ условіяхъ электролиза (6 элем., широкая, пластинки); въ случаѣ примѣненія дополнительнаго тока водорода полученіе ложныхъ результатовъ предотвращается предварительнымъ промываніемъ газа растворомъ серебра; примѣненіе сѣрной кис-

*) Руководствуюсь опредѣленіями Ольшевскаго, loc. cit. стр. 203.

лоты не избѣгается окончательно, хотя количество ея, вводимое въ трубку для разложенія, можетъ быть доведено до незначительной величины.

Равномѣрный и постоянный токъ электролитически развиваемаго водорода—какъ условіе для полученія точныхъ результатовъ, достаточенъ только при тѣхъ же нѣкоторыхъ условіяхъ; при всѣхъ другихъ придется пополнять его дополнительнымъ токомъ, развивающимся изъ цинка и сѣрной кислоты, и слѣд. непостояннымъ и неравномѣрнымъ.

Возможность прерывать опытъ въ любой моментъ производства его—размыканіемъ тока и вновь начинать таковой путемъ замыканія должна быть отнесена къ выгодамъ способа, хотя приспособленіе Lehmann'a [1]) путемъ подниманія и опусканія цинковыхъ пластинокъ повидимому даетъ туже возможность и при способѣ Марша.

Предложенныя Вольфомъ приспособленія—особая трубка для проведенія мышьяковистаго водорода въ растворъ серебра, защищающая коробка около возстановительной трубки и газовая грѣлка съ тремя пламенями—должны быть отнесены настолько же къ усовершенствованіямъ способа, насколько и къ усложненіямъ прибора.

Для открытія мышьяка путемъ электролиза испытуемое вещество должно быть предварительно подвергнуто той-же обработкѣ, какъ и при способѣ Марша, поэтому къ способу Блоксэма должно быть въ равной степени отнесено большинство недостатковъ Маршева способа: сложность его, мѣшкотность производства изслѣдованія, возможность потери части мышьяка при предварительной обработкѣ веществъ, возможность полученія ложныхъ результатовъ отъ примѣненія многихъ реактивовъ, отъ содержанія мышьяка въ стеклянныхъ и гуттаперчевыхъ частяхъ прибора, отъ содержанія свинца въ трубкахъ и въ глазури; зависимость результатовъ изслѣдованія отъ степени опытности изслѣдователя, отъ точности выполненія имъ многочисленныхъ пріемовъ, соблюденія разныхъ предосторожностей; неблагопріятное вліяніе веществъ, затрудняющихъ или препятствующихъ образо-

[1]) Подробнѣе сказано на стр. 38.

ванію мышьяковистаго водорода при способѣ Марша, повидимому имѣетъ мѣсто и при способѣ Блоксэма; къ числу таковыхъ, примѣнительно къ послѣднему, не говоря объ органическихъ веществахъ, Jahn [1]) относитъ хлоръ, бромъ, іодъ, Драгендорфъ [2])—соляную кислоту, Блоксэмъ [3]) ртуть, Ольшевскій [4])—золото.

Результаты изслѣдованій путемъ электролиза не всегда одинаковы: при растворахъ мышьяковой кислоты—таковые ничтожны, при растворахъ кислоты мышьяковистой при многихъ условіяхъ появляются медленно, а посему не всегда могутъ быть признаны точными; продѣлавъ нѣсколько сотъ опытовъ въ испытанномъ мною приборѣ, я—признаюсь—въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ сочту за вѣрное отрицательный результатъ электролитическаго способа провѣрить аппаратомъ Марша; послѣдній по своей простотѣ и по постоянству даваемыхъ результатовъ возбудилъ во мнѣ бóльшее довѣріе.

Чувствительность испытаннаго снаряда оказывается условной, онъ обнаруживаетъ только мышьяковистую кислоту, переводя при томъ долю ея въ кислоту мышьяковую, имъ трудно открываемую; если судить о чувствительности по количеству выдѣляющагося газообразнаго мышьяковистаго водорода, то таковая является не высокой и меньшей, чѣмъ при способѣ Марша; она конечно значительна повысится, если будетъ устранено вліяніе окисляющихъ продуктовъ электролиза, и можетъ оказаться дѣйствительно высокой, если удастся ограничить трату мышьяка на осадки; а пока даже приспособленіе чувствительной пробы Gutzeit'а не можетъ свидѣтельствовать о точности результатовъ; однако къ выгодѣ способа должно быть отнесено то, что остающаяся въ приборѣ часть мышьяка (въ формѣ мышьяковой кислоты и осадковъ) помощію дополнительныхъ изслѣдованій можетъ быть точно обозначена; сказанное обстоятельство повышаетъ

[1]) Die Electrolyse, 1883 г. стр, 156.

[2]) loc. cit. стр. 461.

[3]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1860 г., изд. 1861 г., стр. 646.

[4]) loc. cit. стр. 209.

общую чувствительность электролитическаго способа и ставитъ ее выше таковой при способѣ Марша.

При усовершенствованіи прибора быть можетъ окажется возможнымъ открывать путемъ электролиза и мышьяковую кислоту—наблюденія Ольшевскаго прямо указываютъ на это; а пока, при практическомъ примѣненіи Вольфова снаряда при опредѣленіи немалыхъ количествъ мышьяка (1—2 mill. As_2O_3) приходится или продолжать изслѣдованія относительно долгое время, при чемъ 6 часоваго дѣйствія тока далеко не достаточно для выдѣленія всего мышьяка, или черезъ каждые 1—1½ часа возстановлять образующуюся мышьяковую кислоту, при чемъ двухъ такихъ возстановленій оказывается недостаточнымъ для сказанной цѣли: остатокъ мышьяка, неоткрываемый электролизомъ послѣ послѣдняго возстановленія, придется опредѣлить въ Маршевомъ снарядѣ: сумма полученныхъ мышьяковыхъ отложеній представитъ общій результатъ, близкій къ тому, который—съ бо́льшимъ удобствомъ относительно времени и хлопотъ—можно получить, если испытуемую жидкость прямо изслѣдовать по способу Марша.

Безспорнымъ преимуществомъ электролитическаго способа является слѣдующее, указываемое Ольшевскимъ [1]): жидкость по окончаніи электролиза дѣйствительно продолжаетъ оставаться чистой, не смѣшанной ни съ какимъ постороннимъ веществомъ, которое бы мѣшало подвергнуть ее ряду другихъ испытаній. Возможность открытія путемъ электролиза мышьяковистой кислоты изъ смѣси ея съ органическими веществами значительно повышаетъ достоинство способа, какъ предварительной пробы, дающей возможность при извѣстныхъ условіяхъ въ короткое время съ положительностію рѣшать нѣкоторые существенные вопросы: такъ, описанный способъ съ лепешкой въ теченіе ½ часоваго изслѣдованія доказалъ, что испытуемое вещество содержало мышьякъ, что послѣдній находился въ формѣ мышьяковистой кислоты и при томъ въ большомъ количествѣ.

Что касается окончательной оцѣнки элекролитиче-

---

[1] loc. cit. стр. 204.

скаго способа, то таковая въ настоящее время должна быть признана преждевременной: изъ числа условій, оказывающихъ вліяніе на результаты его, я коснулся только нѣкоторыхъ и лишь поскольку таковыя имѣютъ значеніе съ чисто практической точки зрѣнія, сущность большинства изъ нихъ продолжаетъ оставаться невыясненной. Помимо перечисленныхъ найдется конечно рядъ другихъ, оказывающихъ не меньшее вліяніе на результаты способа; за недостаткомъ матеріала я не затронулъ ихъ въ настоящемъ сообщеніи, но полагаю, для точной оцѣнки способа предварительное обсужденіе таковыхъ является необходимымъ. Ограничусь нѣсколькими примѣрами:

Уже пробные мои опыты показали, что результаты способа находятся въ зависимости отъ состава испытуемой жидкости—помимо органическихъ примѣсей—отъ характера и количества растворенныхъ въ ней солей: небольшія количества калійныхъ и натронныхъ солей не мѣшаютъ изслѣдованію; таковыя же количества солей тяжелыхъ металловъ, введенныя предварительно (за $^1|_4$—$^1|_2$ часа до вливанія раствора мышьяка), не мѣшаютъ развитію газообразнаго мышьяковистаго водорода, влитыя одновременно съ растворомъ мышьяка, — замедляютъ развитіе его; большія количества ихъ, введеныя одновременно или предварительно, препятствуютъ его образованію, по крайней-мѣрѣ въ теченіе часоваго періода.

Есть основаніе предполагать, что значеніе температуры жидкости и степень кислотности ея не ограничивается вліяніемъ на количество выдѣляющихся газовъ, а можетъ оказывать болѣе существенное на ходъ превращенія мышьяковистой кислоты въ мышьяковую, обо по Jahn'у [1]) количество перекиси водорода и озона, развивающихся при электролизѣ, прямо пропорціонально степени кислотности разлагаемой жидкости и обратно пропорціонально температурѣ ея; по Одлингу [2]) смѣсь

---

[1]) Die Electrolyse. 1883 г., стр. 151.

[2]) Руководство къ химіи, ч. 1, 1863 г. стр. 101,

изъ одного объема сѣрной кислоты съ тремя объемами воды при электролизѣ даетъ наибольшее количество озона.

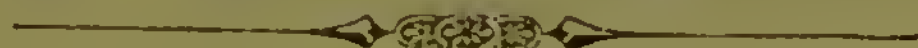
Вопросъ о ближайшихъ условіяхъ превращенія мышьяковистой кислоты въ мышьяковую можетъ быть выяснится при испытаніи положительнаго электрода, приготовленнаго изъ матеріала, связывающаго кислородъ.

Существенный интересъ для дѣла имѣетъ провѣрка наблюденій Ольшевскаго, въ своемъ приборѣ[1]) получившаго значительно большее количество газообразнаго мышьяковистаго водорода, чѣмъ таковое оказалось при моихъ опытахъ; не принадлежала ли въ данномъ случаѣ доля вліянія сказанной перепонкѣ, отдѣлявшей испытуемую жидкость (мышьяковистую кислоту) и ограничивавшей вліяніе на нее окислителей.

Равно остается не вполнѣ выясненнымъ вопросъ, почему мышьяковая кислота, по заявленію Ольшевскаго, легко открывавшаяся въ его снарядѣ съ тонкой проволокой, не открывалась въ снарядѣ Блоксэма съ такою же перегородкой, но при электродахъ пластинкахъ.

При моихъ пробныхъ опытахъ со снарядомъ Ольшевскаго—даже при растворахъ мышьяковистой кислоты результаты получались не всегда одинаковые; очевидно и этотъ снарядъ не свободенъ отъ вліянія своеобразныхъ условій.

При опытной провѣркѣ намѣченныхъ вопросовъ навѣрно явится рядъ другихъ, изслѣдованіе которыхъ равно окажется существеннымъ для выясненія наилучшихъ условій электролитическаго способа и для постановки точной оцѣнки его.



[1]) Разложеніе жидкости происходило въ двухъ сосудахъ, раздѣленныхъ пергаментной перепонкой.

Положенія.

1) Въ ряду способовъ открытія мышьяка первое мѣсто продолжаетъ оставаться за способомъ Марша.

2) Чувствительность Маршева способа достаточна для практическаго примѣненія его къ судебно-химическимъ цѣлямъ.

3) Азотнокислое серебро, наиболѣе чувствительный реактивъ на мышьякъ, сохраняя высокое значеніе въ чистой химіи, пока не получило таковаго въ химіи судебной.

4) При электролизѣ кислаго раствора мышьяковистой кислоты въ U-образной трубкѣ часть мышьяковистой превращается въ кислоту мышьяковую.

5) Подъ вліяніемъ водорода in statu nascendi мышьяковая кислота возстановляется медленнѣе и труднѣе, чѣмъ кислота мышьяковистая.

6) Снарядъ C. H. Wolff'а для открытія мышьяка путемъ электролиза не удовлетворяетъ многимъ существеннымъ цѣлямъ; основная часть его—трубка для разложенія и электроды—нуждаются въ усовершенствованіи.

7) Большинство случаевъ безплодія послѣ выкидышей обусловливается хроническими заболѣваніями матки, или ея придатковъ—послѣдствіями патологически протекавшаго послѣродоваго періода.

8) При маточныхъ кровотеченіяхъ (при неизбѣжномъ выкидышѣ) горячія влагалищныя спринцованія представляютъ простое, обыкновенно вѣрное средство.



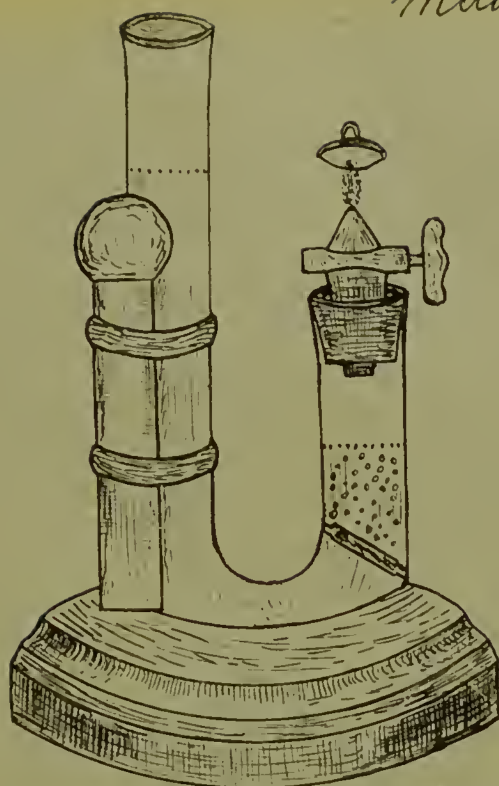
Curriculum vitae.

Лекарь Николай Васильевичъ Берлинскій, сынъ Священника города Ефремова, Тульской губерніи, вѣроисповѣданія Православнаго, родился въ 1856 году. Первоначальное образованіе получилъ въ Тульской Духовной Семинаріи. Въ 1875 году поступилъ на Медицинскій Факультетъ Императорскаго Московскаго Университета. По окончаніи курса въ 1880 году опредѣленъ на службу въ 8-ой Туркестанскій линейный баталіонъ младшимъ врачемъ. Съ 1883 года состоитъ старшимъ врачемъ 19-го таковаго же баталіона. Въ 1888 году прикомандированъ къ Клиническому Военному госпиталю для усовершенствованія. Экзамены на степень доктора медицины сдалъ въ 1889 году.

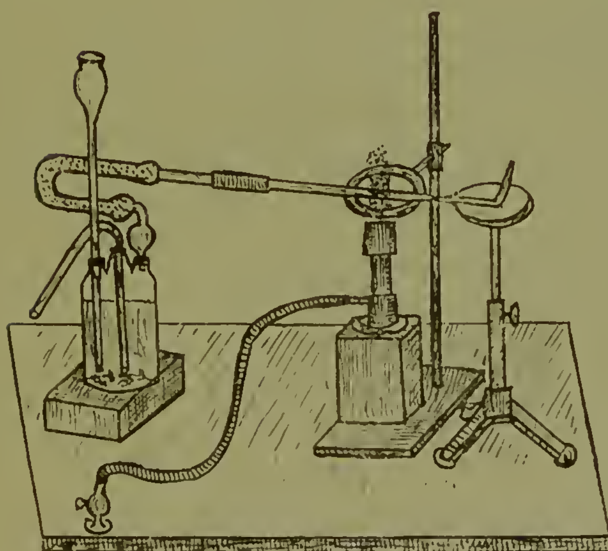
Настоящую работу представляетъ для соисканія степени доктора медицины.



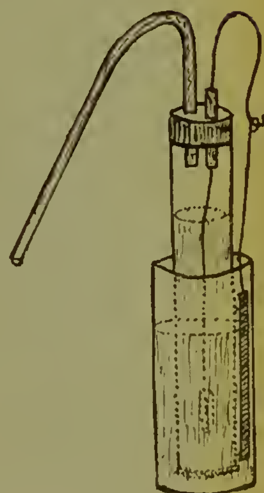
Табл. I.



Первоначальный приборъ Marsh'a.

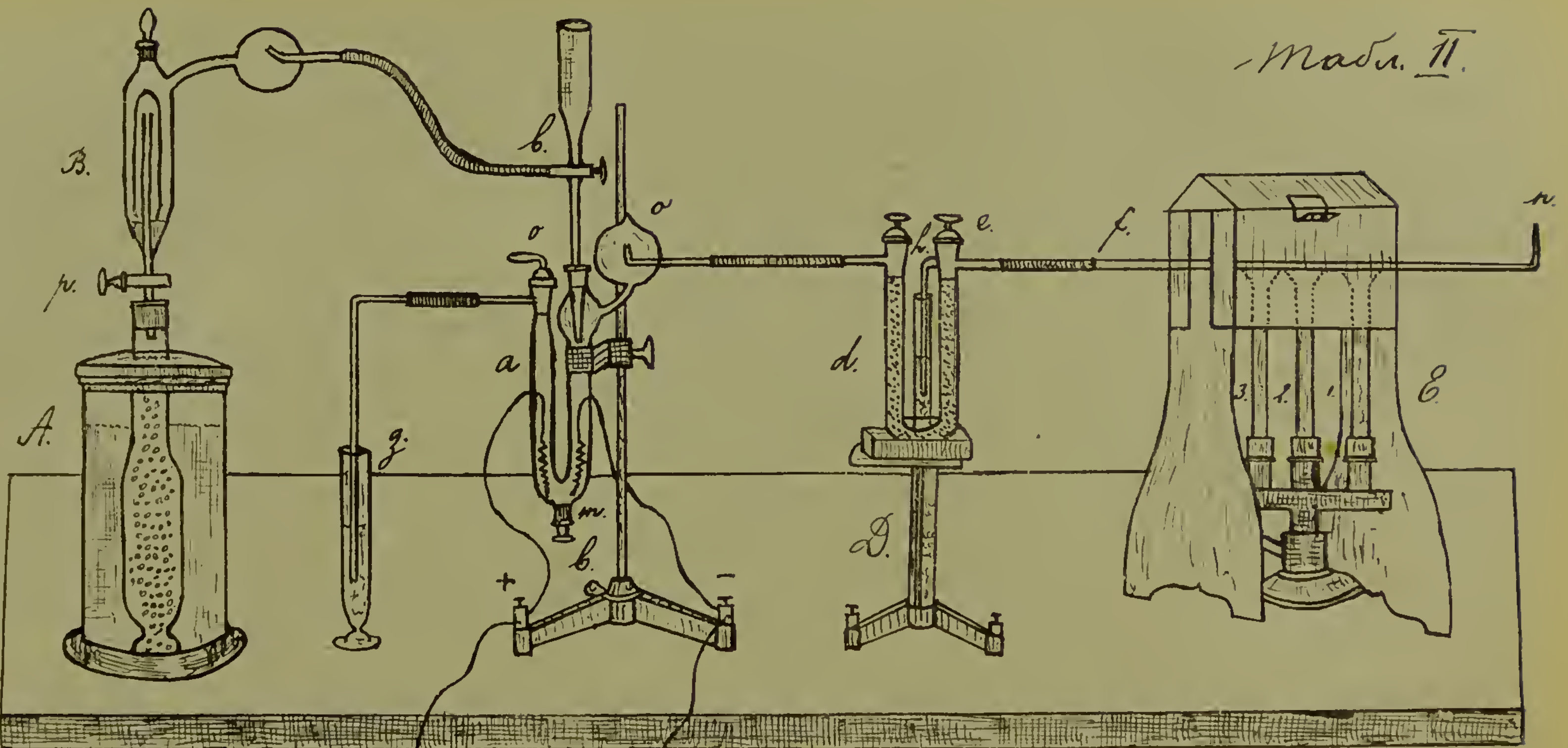


Аппаратъ Marsh-Berzelius'a.



Аппаратъ Деберейнера.

Табл. II.



Снарядъ C. H. Wolff'a.

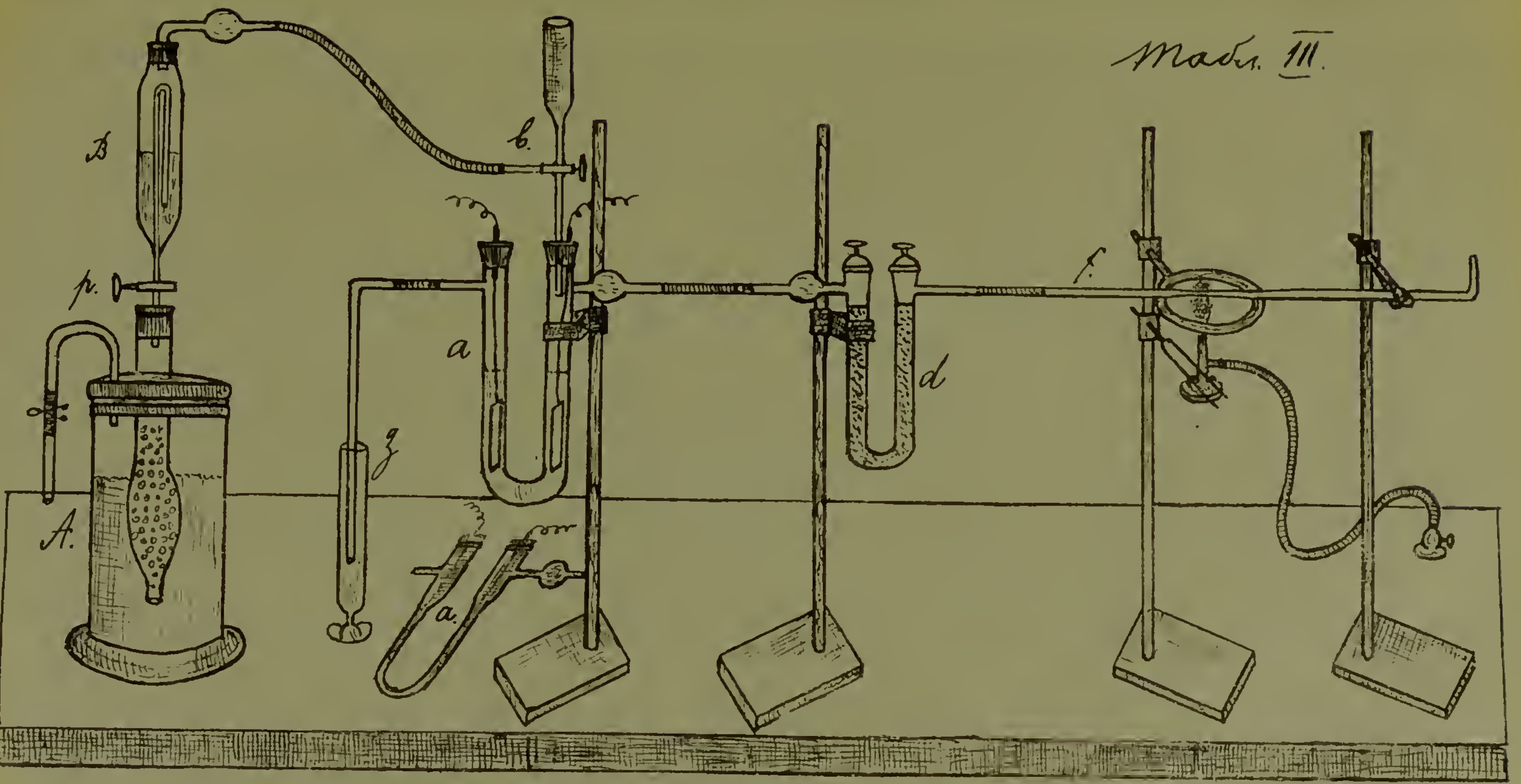


Табл. III.



Табл. IV.



1/100 mill.



1/70



1/50



1/40



1/30



1/20



1/10



1/4



1/2



1 mill.



